

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1926-1927 . Dez. 1926-April 1927.

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
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

B A N D 2 2 2



1 9 2 6

LEIPZIG / 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

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 114

MIT EINER TAFEL



1 9 2 6

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

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

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“
bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius
Barth, Leipzig, Salomonstr. 18 b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.





Inhalt

zu Band 114

(Neue Folge)

Erstes und zweites Heft

(September 1926)

	Seite
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.	
W. Madelung: Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe. II. Mitbearbeitet von Friedrich Völker	1
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.	
Heinrich Pfeiffer: Zur Darstellung des Acetessiganilids	56

Drittes und viertes Heft

(September 1926)

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.	
A. Hantzsch: Berichtigungen zu G. Hellers angeblichen Isomerien in der Isatinreihe und zur sogenannten Strukturassoziation	57
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.	
Ernst Deussen: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. 2. Abhandlung	63

	Seite
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
182. Ernst Müller und Heinrich Metzger: Über die Bildung von Chloralkylsulfoxyd aus Rohacetylen und Chlor	123
 Fünftes bis achttes Heft (Oktober 1926)	
Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.	
H. Remy und H. J. Rothe: Eisenverbindungen mit den Koordinationszahlen fünf und sieben	137
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.	
W. Dilthey, Grete Fröde und K. Koenen: Beitrag zur Kenntnis der o-Violone (Über Piryliumverbindungen. XVII; Arylierte Pyridine. VIII)	153
W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken: Beitrag zur Kenntnis der Spiro-di-benzopyrane (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. IV)	179
Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und C. Pape: Über den Einfluß des o-ständigen Methoxyls in β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinderivaten bei Additions- und Kondensationsreaktionen und über das Verhalten der Ausgangs- und Kondensationsprodukte gegen nascierenden Wasserstoff	199
J. Tröger und J. Kestenbach: Darstellung β -arylsulfonierter Chinaldinderivate mit o-ständigem Methoxyl; reduzierende Spaltung dieser Verbindungen und Untersuchung des Einflusses des o-ständigen Methoxyls auf die Basizität dieser Chinaldinderivate und auf die Reaktionsfähigkeit der α -ständigen Methylgruppe	221
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
183. R. Stollé und H. Stamm: Zur Kondensation von Cumarandionen mit Cumaranonon	242

Neuntes bis zwölftes Heft

(Dezember 1926)

	Seite
Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und Fr. Krückeberg: Über das Verhalten von α -substituierten β -Arylsulfon-o-methoxychinolinen gegen naszierenden Wasserstoff	249
J. Tröger und H. Bertram: Beiträge zur Kenntnis der o-Chlor- und o-Brombenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure	269
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen.	
Otto Behaghel: Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäureabkömmlingen beim Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel und über Isomerieerscheinungen bei Thioglykolsäureabkömmlingen. (Hierzu Tafel I)	287
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und W. Herbener: Über Ringsprengung und Ringbildung bei Cumarandionderivaten	313
Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.	
H. Remy: Das Gesetz der homöopolaren Atombindung und die Koordinationsverbindungen der Platinmetalle	387
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.	
184. R. Stollé: Zu Fr. D. Chattaway und G. D. Parkes „Substituierte Dihydropentazine. Eine neue Reihe cyclischer Stickstoffverbindungen“	348
Berichtigungen	350
Autorenregister	351
Sachregister	354
Formelregister	367



Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Freiburg i. B.

Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der
Di- und Triphenylmethanreihe. II

94B-105

Von
W. Madelung

(Eingegangen am 26. Juni 1926)

Die farbigen Salze der Diphenylmethanreihe
als Zwischenglieder zwischen den Farbsalzen der Triphenyl-
methanreihe und ihren Stammformen vom Standpunkte der
Komplexauffassung

Theoretische Voraussetzungen

In der ersten unter dem obigen Titel veröffentlichten Mit-
teilung¹⁾ wurden die farbigen Salze der Triphenylmethanreihe
einer Untersuchung daraufhin unterzogen, ob es möglich und
ohne Widerspruch mit den experimentellen Befunden durch-
führbar ist, sie im Sinne der Baeyerschen Carboniumformu-
lierung aber in einer auf die Verbindungen der Aurinreihe
ausdehnbaren Form als Komplexe aufzufassen, in denen die
peripheren Teile auch ohne das Hilfsmittel der Annahme von
Oszillationen als funktionell gleichartig betrachtet werden. Die
Frage wurde in bejahendem Sinne beantwortet und gezeigt,
daß eine Komplexauffassung im Wernerschen Sinne alle be-
kannten Eigenschaften der eigentlichen Farbsalze ebensogut zu
deuten vermag wie die der Carboniumsalze, denen so aus-
gesprochen basen- und säurebildende Gruppen fehlen, wie es
die Amino- und Hydroxylgruppen in den aromatischen mit dem
Zentralkohlenstoff verbundenen Resten der Farbsalze sind.

Als Hilfsmittel für die theoretische Erörterung der ge-
nannten Fragestellung diente die Ableitung von den einfacheren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 100 (1925).

salzartigen Verbindungen der aliphatischen Reihe, die ebenfalls eine Betrachtung vom Standpunkte der Komplexauffassung erfuhren und als die Stammformen der komplizierteren Verbindungen, der Farbsalze der Triphenylmethanreihe, bezeichnet wurden, aus denen diese durch Zwischenschaltung von ebenfalls funktionell gleichartigen Phenylengruppen hervorgehen.

Die einheitliche Behandlung aromatischer Formen mit den einfacheren als Stammformen bezeichneten Verbindungen ist auch für die Konstitutionserkenntnis dieser von Vorteil. Komplexartige Formulierungen haben sich zuerst bei aromatischen Verbindungen, den Carboniumsalzen der Triphenylmethanreihe, als vorteilhaft erwiesen. In der aromatischen Reihe ist bereits ein viel größeres Beobachtungsmaterial angesammelt als in der aliphatischen. Durch Hinzuziehung der optischen Eigenschaften läßt sich hier mancherlei ableiten, was in der aliphatischen Reihe wegen der optischen Indifferenz nicht möglich ist. Infolge des Einflusses der aromatischen Reste werden oft Zwischenphasen bei Reaktionen und Übergänge besonders ausgeprägter Eigenschaften einzelner Formen in andere leichter erkennbar als bei rein aliphatischen Formen. Aus der genaueren Erforschung rein aliphatischer Formen zwecks Erkenntnis der Funktion mehrerer miteinander konkurrierender Gruppen, wie es z. B. die von H. Lecher für Guanidin- und Thioharnstoffderivate aufgenommenen Untersuchungen bezwecken, kann daher auch eine weitere Klärung erhofft werden; für eine Entscheidung, die letzten Endes die Konstitution sämtlicher organischer Salze berührt, kann die Grundlage aber nicht breit genug sein.

Die von mir angewandte Methode ist die des Versuches einer Zusammenfassung eines möglichst großen Komplexes von Erscheinungen in einer einheitlichen Deutungsform, die sich der in der Chemie der anorganischen Verbindungen bewährten Komplexauffassung anschließt, unter kritischer Untersuchung derjenigen Momente, die gegen eine solche Zusammenfassung zu sprechen scheinen. Ob es möglich ist, eine solche Einheitlichkeit zu erzielen, die die Formelsprache der anorganischen und der organischen Chemie wieder näher zusammenführen würde, ist eine eminent praktische Frage. Eine über die Aufstellung von Analogien hinausgehende theoretische Deutung der Funktion einzelner Atome und Gruppen in einer Verbindung zu bringen, ist bis vor kurzem überhaupt nicht möglich gewesen. Der heutige Stand der Atomforschung erlaubt hierzu auch nur Ansätze, die für eine brauchbare Ableitung von Möglichkeiten denn auch ergriffen und bis zur letzten Konsequenz untersucht werden müssen. Unter den verschiedenen sich ergebenden Möglichkeiten ist die einfachste und umfassendste die beste.

Welche von den verschiedenen sich heute bietenden Möglichkeiten man als solche zu erkennen glaubt, ist natürlich dem persönlichen Urteil überlassen. Mir erscheint trotz mancher sicher vorhandenen, aber mit jedem Versuch der Theoriebildung verbundenen Schwierigkeiten die

vorerst umfassendste auch als die wahrscheinlichste. Jedenfalls sollte man vorsichtig sein, ehe man auf Grund nicht völlig gesicherter Voraussetzungen eine solche Möglichkeit ablehnt. Ich habe es bereits in einer vor 5 Jahren zur Begründung dieser Möglichkeit veröffentlichten Mitteilung¹⁾ als vorteilhaft bezeichnet, die von v. Baeyer zur Erklärung der Halochromieerscheinungen benutzte Arbeitshypothese der aktivierenden Wirkung peripherer Gruppen auf ein viel größeres Gebiet ähnlicher Erscheinungen zu übertragen, sie mit dem Komplexgedanken zu kombinieren und daraus Schlüsse auf die Wahrscheinlichkeit eines zentralen Sitzes der elektrischen Ladung auch in anderen organischen Komplexen zu ziehen. Wenn Lecher und Graf²⁾ es demgegenüber als wenig plausibel bezeichnen, daß der Kohlenstoff bei seiner Stellung im periodischen System und seinem Atombau derartig ausgesprochene positive Funktion erlangen kann, wie es etwa die Guanidoniumverbindungen bei Zugrundelegung einer Carboniumformel verlangen würden, so ist dem zu entgegnen, daß man annehmen könnte, die nähere Stellung des Stickstoffs bei den Elementen stark negativer Funktion im periodischen System bestimme ihn noch weniger zu positiver Funktion. Ich habe aber bereits in der ersten Mitteilung der vorliegenden Untersuchungsreihe darauf hingewiesen, daß die Fragestellung nach einem bestimmten Atom als Träger der elektrischen Ladung im früher gebräuchlichen Sinne, wonach das Fehlen oder der Hinzutritt eines Elektrons zu einem bestimmten Atom die elektrische Ladung eines zusammengesetzten Ions bedingt, heute in gewissem Sinne durch die neuere Auffassung der homöopolaren Bindungsweise überwunden zu sein scheint, denn wenn bei dieser mehrere (zwei) Elektronen beteiligt sind, die gleichzeitig zwei Atomkernen zugehören, so ist es nicht angängig, ein einzelnes herauszugreifen und als die elektrische Ladung eines Ions bedingend zu bezeichnen. Das Kernproblem, um das es sich bei dieser Frage nach der Berechtigung einer komplexmäßigen Betrachtungsweise dreht, ist das der gleichartigen oder ungleichartigen Funktion der um ein zentrales Atom angeordneten Peripherieteile gleichartiger Zusammensetzung und Verkettung, die nach der üblichen Formulierungsweise als ungleichartig dargestellt werden.³⁾

¹⁾ Ann. Chem. 427, 35 (1921). ²⁾ Ann. Chem. 438, 156 (1924).

³⁾ In mehreren, nach Abschluß vorliegender Arbeit gleichzeitig erschienenen Mitteilungen [Ann. Chem. 445, 35—82 (1925)] versuchen Lecher und Mitarbeiter einer Lösung des Problems des funktionellen Verhältnisses von zentralem Kohlenstoffatom und Peripherieteilen in Guanidin und Thioharnstoff und den von diesen Verbindungen sich ableitenden Oniumsalzen näherzukommen. Das Bild, das man sich auf Grund der Versuchsergebnisse dieser großzügig angelegten Arbeit machen kann, weicht meines Erachtens nicht wesentlich von den Deutungsmöglichkeiten im Sinne funktioneller Gleichwertigkeit der Peripherieteile in den Ionen ab, die ich aus bisher schon Bekanntem abgeleitet habe. Die Stichhaltigkeit irgendwelcher Schlußfolgerungen aus diesen Versuchen gegen die Richtigkeit meiner Komplexauffassung muß ich bestreiten und

Ich habe die bisher für einfachere organische Verbindungen überhaupt noch kaum in Betracht gezogene Anwendung

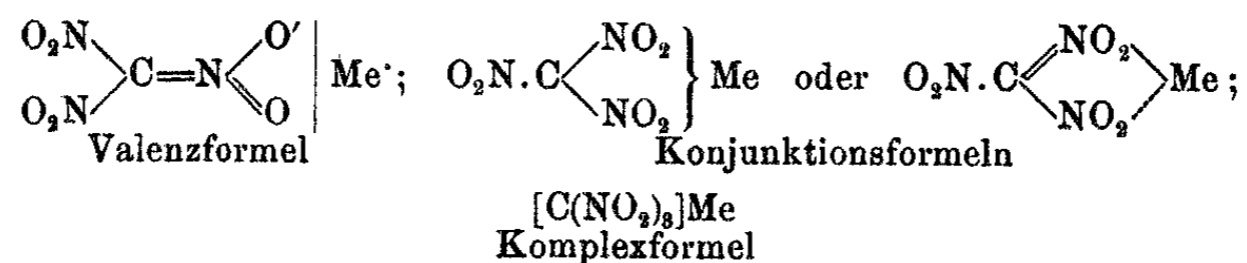
wenn sich daraus überhaupt Werturteile über die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Interpretierungsmöglichkeiten ableiten lassen, so scheint es mir, daß die positiven Befunde mindestens ebensogut für wie gegen die Komplexauffassung im Vergleich mit der von Lecher bevorzugten Konjunktionauffassung sprechen. Nur die älteren einfachen Ammonium- und Immoniumformeln dürften jetzt nicht mehr haltbar sein.

Es kann nach meiner Ansicht keine Rede davon sein, daß Lecher „festgestellt“ hat, es seien in dem Kation der Guanidinsalze zu gleicher Zeit nur zwei Aminogruppen an der basischen Funktion beteiligt, d. i. an das Anion gebunden, wie A. Hantzsch in einer Fußnote seiner kürzlich in diesem Journal (S. 185) erschienenen Mitteilung „Über Konjunktions- und Komplexformeln“ schreibt.

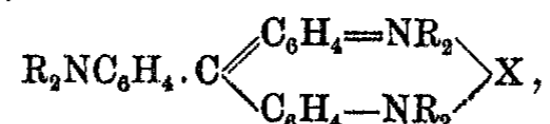
In den genannten Ausführungen Hantzschs, in denen er zu meiner ersten Mitteilung Stellung nimmt, sind einige Mißverständnisse richtig zu stellen.

Ich hatte einleitend (S. 102) als wesentliches Merkmal für die theoretische Betrachtungsweise, die ich im weiteren als Komplexauffassung bezeichnet habe, die Ansicht hervorgehoben, daß „Liganden gleicher Atomart und gleicher Atomverkettung nach Bindungsweise und Funktion gleich sind“. Dieses Merkmal gilt nicht für die Hantzschsche Auffassung und Formulierung des Trinitromethans, Trinitrotriphenylmethans, der Fuchsin- und Aurinfarbstoffe. Ich unterscheide daher die Hantzschsche Konjunktionauffassung von meiner Komplexauffassung, wenn auch nicht bestritten werden soll, daß sie nahe verwandt sind und in den Fällen, in denen zwei gleiche an ein Zentralatom gebundene Liganden mit einem dritten ohne stärkere Aktivierungsfähigkeit gekoppelt sind, praktisch zusammenfallen. Nur insofern, als Hantzsch die Beteiligung eines dritten Liganden an der Salzbildung bestreitet und Beweise für diese Annahme der Nichtbeteiligung bzw. elektrochemischen Indifferenz erbringen zu können glaubt, soll gesagt werden, daß Hantzsch die Komplexauffassung meiner Definition bisher abgelehnt bzw. Beweise dagegen zu führen gesucht hat. Diese Komplexauffassung unterscheidet sich also, wenn man von den bei jeder Auffassungsform denkbaren Oszillationen zwischen mehreren Zuständen absieht, von der älteren Valenz-auffassung und der Hantzschschen Konjunktionauffassung in gleicher Weise dadurch, daß bei diesen beiden im Gegensatz zu jener einem Liganden gleicher Atomverkettung, z. B. einer Nitrogruppe im Trinitromethananion, eine von der der beiden anderen verschiedene Funktion zugeschrieben wird, nur soll dieser Ligand im einen Falle die salzbildende Funktion alleine tragen, im anderen soll er ganz indifferent sein. Soweit die Konjunktionannahme formelmäßig dargestellt wird, kommt der Gedanke funktioneller Gleichwertigkeit der an der Salzbildung beteiligten Liganden auch nur in der einen der beiden in Betracht gezogenen Formulierungen zum Ausdruck.

des Komplexbegriffs bisher nur für die Behandlung der mehr oder minder ausgesprochenen elektrochemischen Eigentümlich-



Da Hantzsch seine aus optischen Befunden abgeleitete Konjunktionsannahme meist durch die an zweiter Stelle angeführte Formulierungsweise dargestellt hat, die Fuchsinisalze z. B. durch folgendes Formelbild



in dem eine Aminogruppe mit der Immoniumgruppe eines chinoiden Restes konjugiert erscheint, die andere dagegen nicht, so glaube ich auch ganz richtig gesagt zu haben, daß Hantzsch aus optischen Gründen den beiden Aminogruppen seiner Fuchsinformel verschiedene Funktion zuschreibt.

Ich glaube, in meiner Ableitung von Komplexformeln aus den Eigenschaften der Salze verständlich dargelegt zu haben, warum ich die auf optische Befunde basierende Schlußfolgerung einer Nichtbeteiligung des dritten Liganden an der salzbildenden Funktion für einen Trugschluß halte, und werde darauf vorläufig nicht näher eingehen. Weitere hierher gehörende Gedankengänge ergeben sich aus dem Versuchsmaterial vorliegender Arbeit. Eine ausführlichere Darstellung meiner Vorstellungen über den Elektronenaufbau der hier behandelten Verbindungen wird noch an anderer Stelle folgen.

Es sei hier noch bemerkt, daß sich meines Erachtens alle Formeln nur auf molekulare Gebilde, d. h. einfache Neutramoleküle und Ionen beziehen können. Für Isomeren, die durch verschiedenartige Lagerung in Krystall- und Ionengittern bedingt sein können und sich hier infolge der verschiedenartigen Verzerrung der Elektronenhüllen, die namentlich innerhalb der aus asymmetrischen Molekülen hervorgehenden Primärteile zu erwarten ist, sich auch optisch als Chromoisomerie auswirken können, fehlen die formelmäßigen Darstellungsmöglichkeiten. Die Konjunktionsformeln, wie auch andere Formulierungen, die Nebenvalenzen benutzen, scheinen mir auch hier nur einen unvollkommenen und leicht irreführenden Ersatz für das zu bieten, was ich mit Fajans durch die Vorstellung graduell verschiedener Verzerrung der Elektronenhüllen ausdrücken möchte.

Ich glaube aber, jetzt mit Hantzsch darin einig zu gehen, wenn ich die Meinung ausspreche, daß die komplexmäßige Darstellungsform die zweckmäßigste ist, wenn in einem molekularen Gebilde Liganden gleicher Atomverkettung an das gleiche Atom gebunden sind und keine funktionellen Verschiedenheiten nachweisbar sind, deren Vorhandensein aus den alten Valenzformeln abgeleitet werden müßte.

keiten beschränkt, für die sie neue einheitliche Gesichtspunkte zu gebrauchen erlaubt. Es wurden denn auch bisher nur solche Verbindungen unter dem Gesichtswinkel der Komplexauffassung betrachtet, in denen mehrere Atome oder Reste, denen eine deutlich aktivierende Kraft zuzukommen scheint, mit einem Kohlenstoffatom der Koordinationszahl „Drei“ verbunden sind. Wie weit es zweckmäßig sein wird, auch andere Kohlenstoffverbindungen vom Standpunkt der Komplexauffassung zu behandeln, mag die Zukunft entscheiden. An sich kann ja jede Verbindung als Komplex betrachtet werden, in der mehrere Atome an eines gebunden sind. Wenn Werner von der Koordinationszahl „Vier“ des Kohlenstoffs sprach, so hatte er die Neutralverbindungen des gesättigten Kohlenstoffs im Auge, sah also auch diese Verbindungen als komplexmäßig auffaßbar an.

Es hat sich nun in der Chemie der anorganischen Komplexe als zweckmäßig erwiesen, solche Komplexe zusammenzufassen, deren Zentralatom die gleiche Koordinationszahl auch dann behält, wenn, wie in den Übergangsreihen darstellbar ist, aus dem Zentralatom eines Kations das eines Anions wird. In eine solche vom Standpunkt der Komplexbetrachtung einheitliche Gruppe gehören auch so einfache Komplexe wie Phosphonium- und Phosphatkomplex mit ihren Zwischengliedern und, wie in der ersten Mitteilung ausgeführt wurde, die Verbindungen des Kohlenstoffs der Koordinationszahl „Drei“. Da nun die meisten Elemente Verbindungen mit verschiedenen Koordinationszahlen bilden, was besonders dann gilt, wenn man Verbindungen erster Ordnung in den Komplexbegriff einbezieht, so ist eine kurze Bezeichnungsweise solcher Gruppen erwünscht. Statt von einem Komplex eines Elementes mit bestimmter Koordinationszahl zu sprechen, sage man einfach z. B. N_{III} , N_{IV} -Komplex, S_{III} , S_{IV} , S_{VI} -Komplex usw. So wird es denn auch zweckmäßig sein, den C_{III} -Komplex vom C_{IV} -Komplex zu unterscheiden, dessen komplexmäßige Betrachtung an sich ja weniger Vorteile bietet, da er ebenso wie etwa der S_{VI} -Komplex nur durch in bezug auf ihn elektrisch neutrale Verbindungen vertreten wird.

Gegen die Berechtigung der Ableitung komplizierterer Komplexformen aus einfachen Stammformen sind noch Einwendungen möglich. Vor allem muß sich noch erweisen, ob

die Ableitung gleichartiger Konstitution und Funktion sich nicht nur aus der rein formalen Möglichkeit gleichartiger bildlicher Darstellung in Komplexformeln als möglich erweist, sondern ob sie auch zwingend wird durch die Gleichheit des chemischen Verhaltens. Die Frage kann eindeutig nur dann gelöst werden, wenn man die Stammformen schrittweise in die komplizierteren Formen der Farbsalze der Triphenylmethanreihe überführt und dabei in gleicher Weise den Übergang der chemischen wie der optischen Eigenschaften ins Auge faßt. Dieses Verfahren, die in Gedanken durchgeführte Einschaltung von ein bis drei Phenylgruppen zwischen Zentralatom und periphere Reste führt zu den Übergangsgliedern zwischen Stammform und Triphenylmethanderivat, in denen die besonderen Eigentümlichkeiten beider Reihen enthalten sein müssen, wenn eine solche Ableitung berechtigt ist.

Innerhalb der Reihe komplexer Stammformen, Übergangsglieder und Triphenylmethanderivate können wir dann unterscheiden die Ionenformen, die sich von Stammformen z. B. Carbonat- und Guanidoniumion mit gleichartigen aktivierenden Peripherieteilen ableiten, den Neutralformen, die aus ihnen durch Anlagerung oder Abspaltung von Wasserstoff, Alkylrest usw. innerhalb der Peripherieteile hervorgehen, den Mischformen ersterer, in denen z. B. einzelne NH_2 - gegen OH - oder SH -Gruppen, O- oder S- gegen NH -Gruppen ausgetauscht sind, und schließlich den neutralen Mischformen, die sich von Säureamiden, Harnstoff oder Thioharnstoff ableiten lassen.

Durch die Komplexauffassung aller dieser Verbindungstypen werden Verbindungen zusammengefaßt, die bisher als ganz verschiedenen Verbindungsklassen angehörend angesehen wurden. Wenn man nämlich zwischen das im Sinne der Komplexbetrachtung als Zentralatom bezeichnete Kohlenstoffatom und seine Peripherieteile Phenylgruppen einschaltet, so entstehen aus Carbonsäuren bzw. Kohlensäure und ihren Umwandlungsformen den Amidinen bzw. Guanidin substituierte aromatische Ketone oder Ketimide, aus Ameisensäure, deren Homologen und Umwandlungsformen entsprechend Aldehyde oder Aldimine. Für die aus ihnen hervorgehenden Salze werden nach der alten Betrachtungsweise als die salzartige Beschaffenheit bestimmend ausschließlich die Einzelgruppen in

Betracht gezogen. Bei Anionen bildenden Formen sind es die phenolischen Hydroxyle, bei den Kationen bildenden Formen, die gleichzeitig Amino- und Iminogruppen enthalten, konnte es eine Streitfrage bilden, ob in den Ionen der einsäurigen Salze der Amino- oder der Iminogruppe die salzbildende Eigenschaft zukommt. Diese Frage wird jedoch als gelöst betrachtet, da bei Stammformen wie aromatischen Derivaten Alkylhalogenide sich stets so anlagern, daß der Alkylrest sich mit dem Iminostickstoff vereinigt. Eine weitere Fragestellung bildet es dann aber, ob die „Immoniumgruppe“ dem aromatischen Rest angehört, der so unter Umlagerung zu einem „chinoiden“ wird, oder ob sie direkt am Zentralkohlenstoff haftet. Diese, besonders beim Auramin und seinen Abkömmlingen aufgeworfene und vielfach erörterte Streitfrage wird von Stock¹⁾ im ersten, von Fehrmann²⁾, Graebe³⁾, Semper⁴⁾ im zweiten Sinne beantwortet. Für die Komplexauffassung fällt diese Streitfrage fort, da bei ihr weder chinoide noch Immoniumgruppen angenommen werden.

Für ihre Entscheidung hat man, da Isomere nie gefunden wurden, die optischen Eigenschaften herangezogen und besonders Graebe und seine Mitarbeiter, später Semper haben in einer Reihe von Arbeiten zu erweisen gesucht, daß die chinoide Auffassung fortfallen müsse, da Auramin und seine ein- und zweifach alkylierten Derivate nur gelb gefärbt sind, während andererseits viel tieferfarbige Verbindungen der Diphenylmethanreihe existieren, die wie die Farbsalze der Triphenylmethanreihe chinoid aufzufassen seien. Diese Beweisführung hat allgemein Anklang gefunden und es muß zugegeben werden, daß es schwierig ist vom alten Standpunkt aus eine Deutung der verschiedenen Farbtiefe bei Annahme gleichartiger Konstitution hell- und tieffarbiger Farbsalze zu finden.

A. Stock schloß aus der Existenz der von ihm dargestellten Phenylmethyllauraminsalze auf die chinoide Konstitution aller Auraminsalze. Dieser Schluß wurde von C. Graebe als nicht stichhaltig ab-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 406 (1893); Ber. 33, 318 (1900).

²⁾ Ber. 20, 2847 (1887).

³⁾ Ber. 20, 3263 (1887); 32, 1681 (1899); 35, 2615 (1902).

⁴⁾ Ann. Chem. 381, 234 (1911).

gelehnt, der als Stütze der von ihm befürworteten chromophoren Funktion der unmittelbar an das zentrale Kohlenstoffatom gebundenen Imino- bzw. Immoniumgruppe auf die gelbe Farbe von Benzophenonphenylimid und seinen Salzen hinwies. Weitere Beweise für die Ansicht Graebes glaubt Semper bringen zu können, indem er durch ein oder mehrere Nitrogruppen substituierte Phenylauramine und acylierte Auramine darstellte. Er stellte fest, daß die bei Einführung eines Phenylrestes in das Auramin schon stark vertiefte Farbe noch sehr erheblich weiter durch Belastung des Phenylrestes mit Nitrogruppen vertieft wird. Solche tieffarbigen Salze will er in Übereinstimmung mit Graebe als nicht chinoide Immoniumsalze gelten lassen. Das Salz des acetylierten als freie Verbindung hellgelben Derivates ist aber violettblau und der Charakter seines aus zwei deutlichen Banden bestehenden Spektrums deutet nach ihm auf Gleichartigkeit der Konstitution mit der der als chinoid angenommenen Triphenylmethanfarbstoffe hin. Die anderen Derivate zeigen nach Semper nur einseitige Auslöschung und dieser Unterschied begründet seine Ansicht, daß sie wie Auramin nicht chinoide Immoniumsalze sein können.

Die Erörterung des Problems der Farbe ist einem folgenden Kapitel vorbehalten, doch sei hier erwähnt, daß schon Graebe, allerdings in anderem Zusammenhang, darauf hingewiesen hat, daß das Absorptionsspektrum des Auramins dann zwei deutliche Banden zeigt, wenn die untersuchte Lösung hinreichende Konzentration besitzt. Die Beweisführung Sempers ist also nicht sehr stichhaltig.

Wenn in der folgenden Untersuchung trotz dieser anscheinenden Schwierigkeiten eine Begründung der Annahme gleichartiger Konstitution im Sinne der Komplexauffassung für beide Kategorien von Farbsalzen und ebenso für die teils tieffarbigen teils farblosen Neutralverbindungen versucht wird, so muß zu den optischen Eigentümlichkeiten natürlich Stellung genommen werden, es mag aber vorausgeschickt werden, daß in erster Linie die rein chemischen Eigenschaften als für eine bestimmte Formel am beweiskräftigsten herangezogen werden. Die Absorption ist nur dann verwertbar, wenn man zeigen kann, daß Änderungen im Verhalten von Verbindungen solche in der Absorption in gesetzmäßiger Weise parallel gehen. Eine Deutung der die Absorption in einem Molekül der farbigen Verbindung bedingenden Verhältnisse kann dann aus der Erkenntnis des chemischen Verhaltens heraus versucht werden, nicht aber kann a priori aus unterschiedlicher Absorption auf grundsätzlich unterschiedliche Konstitution geschlossen werden.

Im folgenden sollen untersucht werden:

- a) Die Verbindungen vom Auramintypus in ihren Beziehungen zu analogen Formen der Triphenylmethanreihe und den Stammformen;
- b) die dem Auramin formal analogen Schiffischen Basen aus Dimethylamidobenzaldehyd und ihre Salze;
- c) die Salze der aminosubstituierten aromatischen Ketone und Thioketone und die sich von ihnen ableitenden Verbindungen.

Nach einer den Ergebnissen dieser Untersuchungen folgenden Beleuchtung der Beziehungen von Phenolaldehyden und Ketonen zu ihren Stammformen und den entsprechenden Formen der Triphenylmethanreihe wird sich eine Erörterung des Problems des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Farbe anschließen. Den Schluß bilden dann noch einige theoretische Bemerkungen über die Konstitution der Anlagerungsverbindungen anorganischer Moleküle an Carbonylverbindungen, die Analogie von Kohlenstoffkomplexen mit Stickstoff-(Sauerstoff-, Schwefel-)komplexen und die Konstitution der sogenannten anomalen Oxoniumsalze.

Die Verbindungen vom Auramintypus in ihren Beziehungen zu analogen Verbindungsformen der Triphenylmethanreihe und den Stammformen

Vergleichende Untersuchungen der tieferfarbigen, den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe als konstitutionell analog zur Seite gestellten Farbsalze der Diphenylmethanreihe mit jenen sind bisher nur in sehr unvollkommener Weise durchgeführt worden. Näheres Eingehen darauf ist einer später zu veröffentlichenden Untersuchung vorbehalten. Dagegen hat man schon des öfteren aus der Reihe der hellerfarbigen die Eigenschaften des Auramin in Parallele gesetzt zu denen der Triphenylmethanreihe. Wir wissen aus den Untersuchungen von Hantzsch und Osswald¹⁾, daß die dem gelben Farbsalz entsprechende von ihnen als Ammoniumbase bezeichnete echte Farbbase geradeso wie die der basischen Triphenylmethanfarbsalze eine außerordentlich starke, etwa von der Basizität der Alkalihydroxyde ist, Wir stellen fest, daß die gelbe Form der ionisierten echten Base und die farblose der Iminbase mit-

¹⁾ Ber. 33, 297 (1900).

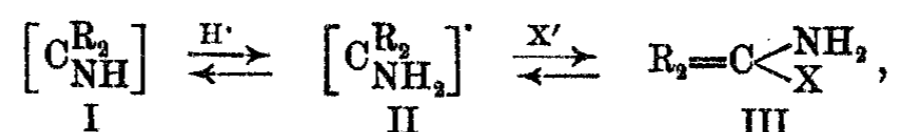
einander im Gleichgewicht stehen und die gelbe Form sich immer dann bildet, wenn die Iminbase in einem Lösungsmittel gelöst wird, in dem die Iminogruppe Gelegenheit findet sich unter Anlagerung von Wasserstoff zur Aminogruppe zu ergänzen. Hierin entspricht sie z. B. der Homolkaschen Base aus Fuchsin. Wenn sie sich in Wasser kaum als echte Farbbase löst und sich aus der durch Umsatz des Farbsalzes mit einer äquivalenten Menge von Alkalihydroxyd entstehenden Lösung die Iminbase umgekehrt fast vollständig ausscheidet, so ist das leicht verständlich, da durch die annähernde Unlöslichkeit der Iminbase das Eintreten eines wirklichen Gleichgewichtszustandes verhindert wird. In Wirklichkeit ist die Form der echten Base gegenüber der der Iminbase auch in wäßriger Lösung viel mehr begünstigt, als es nach dem durch die Löslichkeitsverhältnisse bedingten Pseudogleichgewicht erscheint. In Alkohol oder feuchtem Aceton löst sich die Auraminbase mit tiefgelber Farbe, ihr Zustand entspricht demnach zu einem erheblichen Bruchteil dem der echten dem Farbsalz analogen Auraminbase. Völlig gleich verhält sich auch das bisher noch unbekannte alkylfreie Analogon des Auramins, das p_2 -Diamidobenzophenonimid.

Besteht somit hinsichtlich des Gleichgewichts zwischen Neutralform und Ionenform kein Unterschied gegenüber den entsprechenden für die Fuchsinfarbstoffe geltenden Zuständen, so gilt das Gleiche für das Gleichgewicht zwischen Ionenform und der Form, die durch die Pseudobasen und die Pseudosalze der Triphenylmethanfarbstoffe gekennzeichnet wird. Wenn auch bei den Verbindungen vom Auramintypus die Existenz einer Carbinolbase nicht durch Isolierung sondern nur indirekt bewiesen werden kann, so geht die Möglichkeit der Bildung eines Pseudosalzes doch aus der Bildung der Leukocyanide hervor. In der ersten Mitteilung wurde für die Leukocyanide der Fuchsinfarbstoffe darauf hingewiesen, daß sie sich in einem Gleichgewichtszustand mit den sonstigen Farbsalzen entsprechenden farbigen Cyaniden befinden. Völlig gleichartige Verhältnisse, wie dort beschrieben, finden sich auch beim Auraminleukocyanid besonders hinsichtlich der Verschiebung des Gleichgewichts bei der Einwirkung des Lichtes.¹⁾ Wenn

¹⁾ Vgl. J. Lifschütz u. C. L. Joffé, Ph. Ch. 97, 426 (1921).

andere als Pseudobasen und Pseudosalze auffaßbare Verbindungen nicht gefaßt werden können, so liegt das nur an dem besonders leichten Zerfall dieser Verbindungen, auf deren Zwischenbildung die Reaktionen der Iminogruppe größtenteils zurückgeführt werden müssen.

Die verschiedenen beim Auramin möglichen Zustände und ihre Übergänge lassen sich demnach vollkommen in Übereinstimmung mit den entsprechenden Verhältnissen bei den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe durch folgende Gleichgewichtsgleichungen ausdrücken:



in der I die als Neutralkomplex auffaßbare Iminbase, II das durch Wasserstoffanlagerung entstehende Ion und III die meist nicht faßbare farblose Form eines C_{IV} -Komplexes ist, die je nach Beschaffenheit von X als Pseudobase oder Pseudosalz bezeichnet werden kann.

Ob die aus III durch Abspaltung von XH erfolgende Bildung von I ebenfalls als umkehrbar bezeichnet werden kann, ist wenig wahrscheinlich. Sowohl in der Triphenylmethanreihe, wo die verschiedensten der Form III entsprechenden Verbindungstypen faßbar werden, wie im Falle des Auraminleukocyanids entsteht III stets über II hinweg. Isolierbar ist die Form III nur in einem solchen Ausnahmefall, es kann aber angenommen werden, daß sie dann realisierbar wird, wenn die Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Alkylreste ersetzt sind und X keinen abspaltbaren Wasserstoff enthält. Ist X gleich OH, SH oder NHR, so tritt die Abspaltung von NH_2 in Konkurrenz mit der von XH.

Die Farbsalze vom Auramintypus haben es mit den Triphenylmethanfarbstoffen gemein, daß sie in gleicher Weise durch Säuren wie Alkalien verändert werden. Bei der Einwirkung von Alkalien besteht aber bei ihnen ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Verhalten der peralkylierten Salze und derjenigen, deren direkt an das Zentralatom gebundene Aminogruppe noch Wasserstoff enthält. Bei diesen wird durch überschüssiges Alkali im Sinne der Reaktionsgleichung $\text{II} \rightarrow \text{I}$ ausschließlich die Iminbase gebildet, bei jenen

kann das Kation nur in die einen C_{IV} -Komplex darstellende Carbinolbase übergehen. Aus Dimethylauramin oder Phenylmethylauramin wird so analog dem Verhalten von Malachitgrün oder Krystallviolett primär diese entstehen, isolierbar ist nur das durch Aminabspaltung entstehende Michlersche Keton. Die hier ausschließlich erfolgende Reaktion tritt beim einfachen Auramin ebenfalls beim Erhitzen mit Wasser oder leichter in wäßrig alkoholischer Lösung ein, woraus hervorgeht, daß die zunächst entstehende echte Farbbase in zwei Richtungen reagieren kann. Leitet man dabei gleichzeitig Schwefelwasserstoff ein, so entsteht über das schwefelwasserstoffsäure Salz vermutlich über eine Thiocarbinolform hinweg das Thioketon. Durch Anwesenheit des viel schwächer basischen Ammoniaks wird das nicht verhindert, man erhält das Thioketon daher auch beim Erhitzen mit einer Lösung von Ammoniumsulfid. Auch aus dem p_2 -Diamidobenzophenonimid, der methyfreien Form der Auraminbase wurde, wenn auch bisher nur in Form einer isomorphen Mischung mit dem entsprechenden Keton, das noch nicht bekannte p_2 -Diamidothiobenzophenon erhalten, eine rote, verglichen mit dem bekannten blauroten methylierten Thioketon wesentlich gelbstichigere Verbindung, deren Diacetylderivat hellgrün ist.

Weiter läßt sich zeigen, daß auch die Bildung von Carbinolaminbasen bei der Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf Triphenylmethanfarbstoffe bei den Auraminsalzen ihre Parallele findet. Sie wird infolge der Unbeständigkeit der primär entstehenden Verbindung mit zwei am gleichen Kohlenstoffatom haftenden Aminogruppen natürlich nur dann erkennbar, wenn aus einem nicht substituierten Auramin ein substituiertes wird und umgekehrt. Die Auraminbase zeigt keine Neigung sich mit Aminen direkt umzusetzen, ihr Verhalten entspricht in diesem Punkte der Homolkaschen Base. Sie kann daher aus heißem Anilin unverändert zurückgewonnen werden, salzsaures Auramin setzt sich sofort unter Bildung von Phenylauramin um. Das gleiche gilt für die Überführung von Phenylauramin in Auramin. Auf diesem Wege nämlich durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von p_2 -Diamidobenzophenonphenylimid konnte das noch unbekannte nicht alkylierte Auramin dargestellt werden. Es

besteht wohl kein Zweifel, daß diese Reaktionen über die Verbindungen $R_2 = C \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ hinweg erfolgen.

Auch der Mechanismus der Einwirkung von Säuren auf Auramin wird am leichtesten unter Bezugnahme auf die analogen Verhältnisse bei den Triphenylmethanfarbstoffen verständlich. Die Lösungen dieser werden wie diejenige des Auramins durch überschüssige Säure entfärbt. Wir wissen jetzt von ihnen, daß sie hierbei in die auch direkt durch Säureanlagerung an die Carbinolbasen erhältlichen Ammoniumsalze derselben übergehen. Auch bei der Einwirkung von überschüssiger Säure auf Auramin, durch die das Farbsalz entfärbt wird, ist primär die Entstehung einer Verbindung $\text{AcH}_2((\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2 = C \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ zu erwarten, in der dann sekundär die Abspaltung von NH_3 mit der von OH konkurriert. Eine in der Kälte durch Säure entfärbte Lösung ergibt nämlich bei unmittelbar folgendem Alkalischemachen ein Gemisch von Auraminbase und Michlers Keton. Nach längerem Stehen oder Erhitzen erhält man das Keton allein.

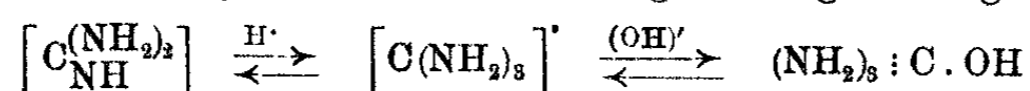
Ist in einer Verbindung $R_2 = C \begin{matrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{matrix}$ ($R = -\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) der Rest X oder Y ein solcher, der wie die Cyangruppe stärkere Haftfestigkeit am Kohlenstoff besitzt, so ist die Analogie zu den entsprechenden Triphenylmethanderivaten vollkommen. Das Auraminleukocyanid $R_2 = C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ wird ebenso wie z. B. das Carbinolamin des Malachitgrüns durch Säuren in ein grünes Farbsalz $\left[C \begin{matrix} R_2 \\ \text{CN} \end{matrix} \right] \text{X}$, dieses durch Natronlauge wieder in ein Carbinol $R_2 = C \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{OH} \end{matrix}$ oder durch Ammoniak in das ursprüngliche Carbinolamin¹⁾ übergeführt. Auch das Farbsalz aus dem Leukocyanid des oben erwähnten nicht methylierten Auramins besitzt, wie jetzt festgestellt wurde, grüne Farbe.

Abgesehen von der leichten Spaltbarkeit, die die Bildung

¹⁾ Albrecht, Ber. 27, 3296 (1894).

von Pseudosalzen nur in besonders begünstigten Fällen ermöglicht, entspricht somit das Verhalten des Auramins in allen Punkten dem des Diaminofuchsonimins. Das gilt jetzt besonders auch für diejenigen Eigenschaften, durch die sich diese Verbindungen besonders von gewöhnlichen Ketiminen bzw. Chinoniminen auszeichnen, nämlich einerseits die sehr starke Basizität andererseits die Beständigkeit der eisäurigen Salze. Während Anlagerungsverbindungen von Säuren an Ketimine und Chinonimine meist schon beim Eintragen in kaltes Wasser unter Bildung des Ketons bzw. Chinons und Ammoniumsalz zerfallen, ist Auramin gerade so wie Fuchsin sehr beständig und wird sogar durch einstündiges Sieden seiner verdünnten wäßrigen Lösung nur teilweise zersetzt. Ebenso verhält sich das durch doppelte Umsetzung leicht erhältliche Auraminnitrit.

Hinsichtlich der Gleichartigkeit des chemischen Verhaltens mit dem als Stammform angesprochenen Guanidin- bzw. Guanidoniumkomplex übertreffen die Verbindungen vom Auramin-typus noch erheblich die entsprechenden Formen der Triphenylmethanreihe, deren Ableitbarkeit aus dieser Stammform in der ersten Mitteilung begründet wurde. Wenn man die Übergänge jener Verbindungen durch die Gleichgewichtsgleichung



ausdrückt, so wird man feststellen können, daß die für die Auraminverbindungen als charakteristisch angegebenen Eigenschaften sich Zug für Zug beim Guanidin und seinen alkylierten Formen wiederfindet. Das letzte nicht faßbare Glied obiger Reihe kann auch hier in zwei Richtungen unter Abspaltung von OH_2 oder NH_3 zerfallen. Im Falle der peralkylierten Guanidoniumsalze findet der Zerfall ausschließlich im Sinne der Abspaltung von NHR_2 und Bildung von Tetraalkylharnstoff statt.¹⁾ Der Parallelismus aller Eigenschaften der Verbindungen vom Guanidin-, Auramin- und Fuchsin-typus geht so weit, daß auch das Verhältnis der Löslichkeiten ihrer verschiedenen Salze weitgehend übereinstimmt. So geben alle zu diesen Verbindungsklassen gehörenden Verbindungen sehr

¹⁾ Lecher u. Graf, Ann. Chem. 438, 168 (1925).

schwer lösliche Pikrate, ferner werden im wesentlichen schwer lösliche Salze von solchen Säuren gebildet, deren Anionen besonders ausgeprägten komplexmäßigen Aufbau besitzen, so besonders auch die der Überchlorsäure.

Schiffsche Basen aus Dimethylaminobenzaldehyd und ihre Salze

Da Auramin ausgesprochene Farbstoffeigenschaften hat und der Parallelismus seiner chemischen Eigenschaften mit denen der basischen Triphenylmethanfarbstoffe augenfällig ist, hat man schon früher diese Verbindung als hervorragendsten Vertreter der Diphenylmethanfarbstoffe mit jenen verglichen und nach gleichen Gesichtspunkten mit jenen untersucht. Die theoretischen Gesichtspunkte der Komplexauffassung fordern aber auch heraus festzustellen, inwiefern die Salze der aminosubstituierten Benzalimine sich von gewöhnlichen Aldiminsalzen unterscheiden. Schiffsche Basen aus p-aminosubstituiertem Benzaldehyd bzw. die Ionen ihrer Salze sind die einfachsten Formen von Komplexen, die durch Einschalten einer Phenylengruppe aus dem einfachsten Amidin, dem Formamidin entstehen.

Die orangegelben Farbsalze des von Sachs und Lewin¹⁾ durch Erhitzen von Dimethylaminobenzaldehyd mit Anilin erhaltenen p-Dimethylaminobenzylidenanilins wurden besonders mit Hinblick auf die Hydrolysenbeständigkeit untersucht. Während sonst die salzartigen Verbindungen Schiffscher Basen mit Säuren beim Eintragen in Wasser fast sofort unter Rückbildung des Aldehyds und eines Anilinsalzes zerfallen, erweisen sich p-amidierte Benzylidenaniline in ihrer einsäurigen Salzform als außerordentlich widerstandsfähig gegen hydrolytischen Zerfall. Sie entstehen unmittelbar beim Zusammenbringen verdünnt wäßriger Lösungen eines Anilinsalzes mit einer solchen des Aldehyds und ihre Bildungstendenz ist so groß, daß sie auch durch die Anwesenheit eines Überschusses von Mineralsäure nicht verhindert wird. Da verschiedene Salze mit Mineralsäureanion besonders bei Überschuß dieses sehr schwer löslich sind, ist es geradezu möglich Anilin und andere aromatische Amine in wäßriger Lösung nachzuweisen, indem man

¹⁾ Ber. 35, 3573 (1902).

ihre Lösung mit der des Aldehyds in verdünnter Säure vereinigt, worauf sich sofort oder binnen kurzer Zeit das durch Kondensation entstehende farbige Salz ausscheidet. Dies gilt für die Halogenwasserstoffsäuren besonders Jodwasserstoff, Rhodanwasserstoff, Salpetersäure und besonders Überchlorsäure.

Man könnte der Ansicht sein, daß die Beständigkeit der Salze nur durch ihre Schwerlöslichkeit vorgetäuscht werde, in der Lösung aber zu einem beträchtlichen Teil Anilinsalz und freier Aldehyd enthalten sei. Daß das nicht richtig ist, geht daraus hervor, daß auch aus verdünnter Lösung nur die freie Schiffsche Base ausgefällt wird, erst nach dem Aufkochen war im Filtrat spurenweise Anilin nachweisbar. Auch wird durch die Lösung des Salzes Kongopapier nicht blau gefärbt, was bei hydrolytischem Zerfall geschehen müßte, da sowohl Salze des Anilins wie solche des Aminoaldehyds bläuend wirken. Nur dann, wenn mit überschüssiger Mineralsäure gekocht wird, tritt vollständiger Zerfall ein und durch Natronlauge wird nur der Aldehyd ausgefällt. Hierdurch wird auch gezeigt, daß nicht etwa eine sehr schnelle Kondensation des freien Aldehyds mit Anilin bei der Ausfällung der Schiffschen Base die Beständigkeit ihres Salzes vortäuscht.

Eine solche Kondensation erfolgt in verdünnt wäßriger Lösung lange nicht so schnell wie die mit einem Anilinsalz, die fast momentan zu erfolgen scheint. Die Beständigkeit der Salze des p-Dimethylamidobenzylidenanilins ist also sehr erheblich; sie dürfte sich nicht wesentlich von der der Auraminsalze unterscheiden.

Durch Einwirkung von Methyljodid auf p-Dimethylamidobenzylidenanilin erhält man das dem Hydrojodid äußerlich gleichende Jodmethylat, das zu Vergleich mit anderen Jodmethylaten aromatischer Anile ohne paraständige Aminogruppe einläßt; Hantzsch und Schwab¹⁾ erhielten durch Anlagerung von Methyljodid an Benzyliden-p-toluidin ein Jodmethylat, das gegen Wasser sich als ebenso unbeständig erwies wie die einfachen Salze. Ebenso erhielt Graebe²⁾ ein diesem entsprechendes Jodmethylat des Benzophenon-phenylimids. Die beiden Verbin-

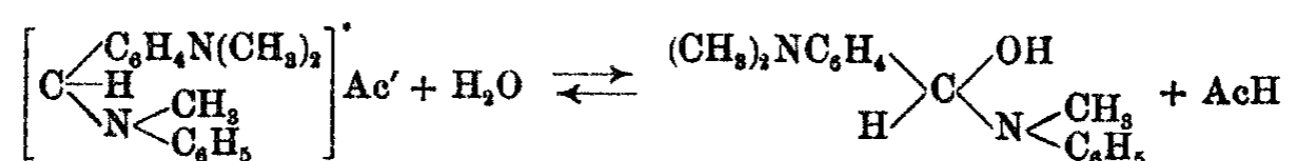
¹⁾ Ber. 34, 822 (1901).

²⁾ Ber. 35, 2617 (1902).

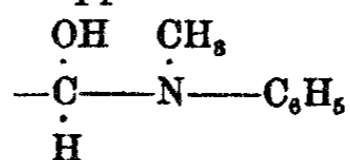
dungen unterscheiden sich bei etwa gleicher Zersetzlichkeit in Berührung mit Wasser doch in eigentümlicher Weise. Während bei der Zersetzung dieser Verbindung Methylanilin entsteht, erhält man beim Zerfall jener nicht Methyltoluidin sondern Toluidin und Alkohol. Phenylauraminjodmethylat ist dagegen in wäßriger Lösung vollkommen beständig und wird erst durch Natronlauge unter Zerfall in Michlers Keton und Methylanilin zersetzt.

Das Jodmethylat des Dimethylamidobenzylidenanilins erweist sich nun auch gegen Wasser und ebenso gegen Alkohol als empfindlich, aber nicht im Sinne eines hydrolytischen Zerfalls unter Bildung von Aldehyd und Methylanilin, sondern in dem des Ersatzes von Methyl durch Wasserstoff. Beim Umkrystallisieren aus diesen Lösungsmitteln wurde es zwar anscheinend unverändert in schönen orangegelben Nadeln wiedergewonnen. Es zeigte sich dann aber, daß nicht das Jodmethylat sondern das Hydrojodid vorlag. Durch Natronlauge wird aus der Lösung sofort die unveränderte Schiffsche Base ausgefällt und wenn eine wäßrige Lösung vorher zum Sieden erhitzt war ließ sich im Filtrat Anilin als Benzanilid nachweisen.

Dieses Verhalten ist deutbar, wenn man annimmt, daß in der Lösung des Jodmethylates das folgende Gleichgewicht besteht:



und daß innerhalb der Gruppe:



die Abspaltung von Methylalkohol leichter erfolgt, als die von Methylanilin, während im analogen Falle des methylierten Phenylauramins das Umgekehrte gilt.

Es besteht kein Zweifel, daß bei der Vereinigung von Methyljodid mit Dimethylamidobenzylidenanilin die Methylgruppe sich mit dem Stickstoff der Anilgruppe vereinigt. Es wurde auch das isomere Jodmethylat dargestellt. Dimethylamidobenzaldehyd vereinigt sich, wenn auch recht langsam, mit Methyljodid zu einem farblosen Jodmethylat, dessen Aldehyd-

gruppe in normaler Weise mit Anilin unter Bildung des ebenfalls farblosen Anils dieser salzartigen Verbindung reagiert.

Zum Vergleich mit den sehr beständigen Salzen der Kondensationsprodukte des p-Dimethylamidobenzaldehyds mit Anilin (die mit anderen aromatischen Aminen, wie den Naphtylaminen, Benzidin, Anthranilsäure usw. erhaltenen, verhalten sich ganz analog) wurden auch diejenigen der mit Methylamin erhaltenen Schiff'schen Base auf ihre Beständigkeit untersucht. Das einfachste, dem Auramin vergleichbare Salz eines nicht alkylierten Imins konnte nicht gefaßt werden, da Dimethylamidobenzaldehyd mit Ammoniak ein substituiertes Hydrobenzamid bildet.

Die Salze des Dimethylamidobenzylidenmethylamins sind hellgelbliche Verbindungen, ihre Beständigkeit ist unvergleichlich geringer als die oben beschriebenen der Anile. Das Hydrochlorid ist nur aus wasserfreien Lösungsmitteln, z. B. Chloroform, durch Einleiten von Chlorwasserstoff isolierbar. Man kann es zwar in kaltem Wasser lösen, ohne daß es wie ein nicht substituiertes Benzylidenaminsalz sofort zerfällt und es ist auch möglich sofort nach dem Lösen durch Zugabe von Natriumperchlorat das schwerlösliche Perchlorat der Schiff'schen Base aus der wäßrigen Lösung zurückzugewinnen. Beim Stehen der kalten Lösung bemerkt man aber schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung des Aldehyds und nach einer Stunde ist das Salz vollkommen in freien Aldehyd und Methylammoniumchlorid zerfallen.

Mit Methyljodid vereinigt sich die Base sehr schnell zu einem ebenfalls gelblichen Jodmethylat, dessen Verhalten mit dem des Hydrochlorids vollkommen übereinstimmt.

Da somit die Eigenschaften dieser Salze sowohl von denen des analog zusammengesetzten Anilinderivates wie auch von Auraminsalzen, des weiteren auch von denen der Stammform, des Formamidins, erheblich abweichen, so muß für dieses Verhalten ein Grund gesucht werden. Eine annehmbare Deutung des verschiedenartigen Verhaltens scheint mir die zu sein, daß es für die Beständigkeit eines Carboniumkomplexes bestimmend ist, daß die aktivierenden Reste annähernd die gleiche aktivierende Kraft besitzen, somit auch die Verzerrung der Elektronenhülle des Zentralatoms in den verschiedenen

durch die aktivierenden Reste bestimmten Richtungen nicht zu sehr von einander abweicht. Die aktivierende Kraft einer aliphatisch substituierten Aminogruppe innerhalb des Komplexions wird wesentlich stärker sein als die einer aromatisch substituierten und ebenso einer durch den Phenylrest vom Zentralatom getrennten Aminogruppe, während sich wohl die beiden letzten Arten aktivierender Aminogruppen ziemlich die Wage halten. Wenn wir jetzt das Wesen der aktivierenden Wirkung einer Aminogruppe darin erkennen wollen, daß sie Elektronen aus dem Bereich des Zentralatoms auf sich hinüberziehen, so folgt, daß wenn eine Aminogruppe stärker wirkend ist als ihr Partner, sie auch eher das Elektron oder die Elektronen, deren Verbleiben im engeren Bereich des Zentralatoms Vorbedingung des stabilen Carboniumzustandes sein mag, zu sich hinüberziehen und somit in den labilen Immoniumzustand übergehen. Im Komplex des Auraminions wirken der einen stark aktivierenden einfachen Aminogruppe zwei durch Phenylengruppen getrennte Aminogruppen entgegen, trotzdem ist dieser Komplex schon viel labiler als der des Guanidoniumions, in dem die drei Aminogruppen sich genau die Wage halten.

Salze der aminosubstituierten aromatischen Ketone und Thioketone und die sich von ihnen ableitenden Verbindungen.

p_2 -Diaminobenzophenone und die entsprechenden Thioketone, deren bekannteste Vertreter das Michlersche Keton und das ihm entsprechende Thioketon sind, können gleich ihren Stammformen Harnstoff bzw. Thioharnstoff als Neutralkomplexe aufgefaßt werden. Sie entsprechen in dieser Hinsicht als Mischformen den einheitlichen Formen der Auraminbase und des freien Guanidins deren Iminogruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist. Die Komplexauffassung setzt voraus, daß diese Atome der Iminogruppe auch funktionell bei der Salzbildung entsprechen, daß also wie bei dieser durch Anlagerung von Wasserstoff oder Alkylrest eine Aminogruppe, so aus jenen Hydroxyl- und Alkoxy- bzw. Sulfhydryl- und Merkapto-Gruppe entstehen können. Ein einsäuriges Salz des Michlerschen Ketons müßte demnach ein Farbsalz sein, dessen Eigenschaften sich wohl graduell aber nicht prinzipiell von denen des Auramins unterscheiden dürften. Ein solcher

Parallelismus schien aber nach dem, was bisher über das Michlersche Keton bekannt ist, nicht vorhanden zu sein. Man kennt nur zweisäurige, offenbar durch Anlagerung von zwei Säureäquivalenten an die beiden Aminogruppen entstandene farblose Salze und bei Anlagerung von Methyljodid oder Dimethylsulfat entstehen entsprechende biquartäre Ammoniumsalze.

Andeutungen analogen Verhaltens sind allerdings schon bekannt. So löst sich das Michlersche Keton in Alkohol und besonders in Eisessig, bei Gegenwart überschüssiger Auraminbase auch in wäßriger Mineralsäure mit mehr oder weniger gelber Farbe, die im Falle der Eisessiglösung sogar eine an Auraminlösungen heranreichende Farbtiefe erhalten kann. Erst auf Zusatz zweier Äquivalente Mineralsäure wird die gelbe Farbe ausgelöscht. Versuche ein Farbsalz des Michlerschen Ketons zu isolieren sind aber bisher nicht geglückt.

Die hierzu neu aufgenommenen Versuche haben nun gezeigt, daß es zum Gelingen derselben nur darauf ankommt eine geeignete Säure zu wählen. Wenn man z. B. auf ein Mol des Ketons ein Mol Chlorwasserstoff zusetzt, so scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels aus der gelben Lösung das farblose Diammoniumsalz neben dem ebenfalls farblosen freien Aminoketon aus. Ganz anders aber, wenn man als Säure eine solche mit ausgesprochen komplexmäßig aufgebautem Anion wählt. Mit solchen, wie z. B. Ferrocyankwasserstoff, Phosphorwolframsäure und am besten Überchlorsäure erhält man einsäurige Salze, die sich äußerlich nicht wesentlich von Auraminsalzen unterscheiden, von Wasser zwar schnell hydrolysiert werden, aber aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Auch die Absorptionskurve solcher Salze zeigt den gleichen Verlauf wie beim Auramin. Bei Überschuß an Säure entstehen natürlich auch zweisäurige farblose Perchlorate.

Wenn nun wirklich die Konstitution des gelben Salzes des Michlerschen Ketons mit der der Auraminsalze übereinstimmt, dann müßte es möglich sein das Wasserstoffatom der im farbigen Komplex befindlichen Hydroxylgruppe durch Reste zu ersetzen, gerade so, wie es möglich ist ein oder die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe des Auraminsalzes zu sub-

stituieren. Die heute geltenden Auraminformeln sind im wesentlichen aus den optischen Eigenschaften der Salze derartig substituierter Derivate des Benzophenonimids abgeleitet worden.¹⁾ Für die Kritik solcher Schlußfolgerungen werden demnach analoge Derivate des Benzophenons wichtig sein.

In diesem Zusammenhang ist es jetzt bedeutungsvoll, daß das einsäurige gelbe Perchlorat des Michlerschen Ketons beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine violettblaue Lösung ergibt, deren Farbe der auf gleiche Weise entstehenden Lösung des acetylierten Auramins (Semper) sehr ähnlich ist. Die Annahme ist naheliegend, daß in der Lösung ein Salz des in der Hydroxylgruppe seines Kations acetylierten Michlerschen Ketons enthalten ist. Isolieren läßt sich die in der heißen violettblauen Lösung enthaltene Verbindung allerdings nicht, denn beim Erkalten färbt sie sich grün und es scheiden sich grüne Krystalle aus. Ihre analytische Zusammensetzung entspricht derjenigen einer Doppelverbindung eines Äquivalents des Perchlorats des acetylierten mit einem solchen des nicht acetylierten Ketons. Durch Wasser wird die Verbindung sofort unter Rückbildung des Ketons zersetzt, auch gelang es nicht, sie umzukrystallisieren.

Einen bündigen Beweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im einsäurigen Salz des Michlerschen Ketons mußte die Darstellung eines Äthers dieser Verbindung liefern. Einen solchen Äther durch direkte Alkylierung zu erhalten, konnte man ebensowenig erwarten, wie sich Salze des Isoharnstoffäthers unmittelbar aus Harnstoff gewinnen lassen. Deshalb wurden zunächst Acetale des Michlerschen Ketons dargestellt.

Solche Acetale können leicht durch Umsetzen des Keto-chlorids des Michlerschen Ketons mit Natriumalkoholat erhalten werden. Das Keto-chlorid ist eine tiefblaue Verbindung von farbsalzartigem Charakter und im Sinne der Komplexauffassung daher durch die Formel $\left[\begin{array}{c} R_2 \\ C \\ Cl \end{array} \right] Cl'$ ausdrückbar. Die Verbindung wurde von H. Staudinger²⁾ sowie von F. Straus und R. Bormann³⁾ beschrieben, die sie durch Einwirkung von

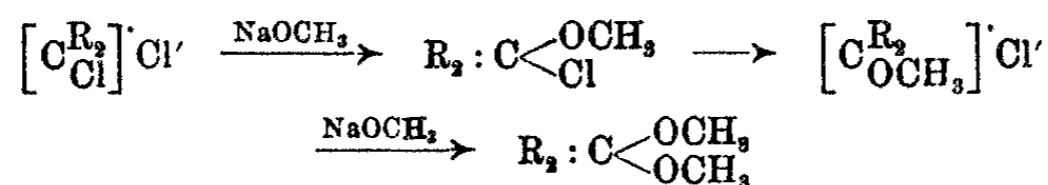
¹⁾ Vgl. Graebe, Semper, a. a. O.

²⁾ Ber. 42, 3966 (1909).

³⁾ Ber. 43, 728 (1910).

Phosgen auf in Benzol gelöstes Michlersches Keton darstellten. Bequemer als das sehr unangenehme Arbeiten mit Phosgen ist die Benutzung von Thionylchlorid. Man erhält dabei allerdings anscheinend nicht direkt das Ketchlorid, sondern eine Verbindung, die noch Schwefel enthält, aber wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht analysiert wurde. Vermutlich entspricht die Verbindung der Formel $\left[\begin{array}{c} \text{C}^{\text{R}_2} \\ \text{OSCl} \end{array} \right] \text{Cl}'$, in ihren Eigenschaften stimmt sie mit dem Ketchlorid überein.

Für die Darstellung des Acetals ist darauf zu achten, daß jede Spur Wasser fernbleibt, da sonst das Keton entsteht. Die Umsetzung erfolgt wahrscheinlich nach der Reaktionsgleichung



Das Acetal ist nichts anderes als der Äther der Carbinolbase des gesuchten O-Alkylfarbsalzes. Eigentümlicherweise besitzen die Acetale des Michlerschen Ketons deutlich gelbe Farbe, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren bleibt. Wie alle Acetale sind die des Michlerschen Ketons außerordentlich empfindlich gegen Säure. So werden sie bereits beim Erhitzen mit gewöhnlichem, fast immer schwach saurem Alkohol unter Rückbildung des Ketons zersetzt, wenn man nicht für völlige Säurefreiheit sorgt.

Als erste Erscheinung bei Einwirkung von Säure kann man aber immer das Auftreten intensiv carminroter Farbe beobachten, die zweifellos auf die Anwesenheit des gesuchten Farbsalzes zurückgeführt werden muß. Die rote Lösung in Eisessig ist relativ beständig und in Essigsäureanhydrid bleibt die Farbe auch beim Erhitzen erhalten. Infolge der Unbeständigkeit der Salze ist es nicht gelungen, ein solches zu isolieren.

Von sonstigen Reaktionen der Acetale ist noch zu bemerken, daß sie mit den Salzen von Aminen unter Bildung von Farbsalzen reagieren. So entsteht mit salzsaurem Anilin Phenylauramin.

Zum Vergleich mit den Acetalen des Michlerschen Ketons wurden durch Umsetzung seines Ketchlorids mit Cyankalium

die den Acetalen entsprechende Dicyanverbindung dargestellt. Auch sie ist wie das Acetal, aber wesentlich intensiver gelb gefärbt. Ihr Verhalten stimmt im wesentlichen mit dem der Leukocyanide der Fuchsinfarbstoffe überein. Ihre Lösung in Eisessig färbt sich beim Erhitzen grün, intensiver noch, wenn man sie dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Die grüne Farbe entspricht vollkommen derjenigen des Farbsalzes Tetramethyldiaminodiphenyl-cyan-methyl-chlorid, das aus Hydrocyanauramin durch Ersatz der Aminogruppe durch ionogen gebundenes Chlor entsteht.¹⁾ Es besteht demnach auch bei diesem Cyanid ein Gleichgewicht des Pseudosalzes mit dem Farbsalz, infolge des Überganges einer direkt gebundenen Cyangruppe in ionogen gebundenes Cyan und umgekehrt. Dieses Ionogenwerden einer Cyangruppe wird natürlich stark gefördert, wenn sie in eine Gruppe höherer Ionenbildungstendenz, wie die Rhodangruppe, übergeführt wird. So wird auch die in zerstreutem Licht unempfindliche alkoholische Lösung intensiv grün gefärbt, wenn man sie mit Schwefelpulver kocht, indem das Rhodanid des Farbsalzes gebildet wird, im Sonnenlicht gleich anderen Leukocyaniden aber auch direkt. Ebenso wird die Lösung in Eisessig beim Erhitzen intensiv grün.

Bei den Versuchen, durch Darstellung analysierbarer Verbindungen einen Beweis für die Richtigkeit der oben entwickelten Auffassung von Farbsalzen des Michlerschen Ketons zu erhalten, wurde ein voller Erfolg erzielt, als die oben beschriebenen sauerstoffhaltigen durch die entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen ersetzt wurden. Das dem Acetal entsprechende Äthylmercaptol wurde durch Umsetzen des Keto-chlorids mit Äthylmercaptid dargestellt. Auch diese Verbindung hat gelbe Farbe. Sie ist ebenfalls sehr empfindlich gegen Säuren, doch ist die Beständigkeit der aus ihr entstehenden Farbsalze viel größer als im Falle der Acetale. Man kann daher das Mercaptol in Eisessig bis zum Sieden erhitzen, ohne daß mehr als ein Mercaptoest abgespalten wird. Das Resultat ist ein blaugrünes Farbsalz. Ebenso wirkt hier auch schon Belichtung in neutralen Lösungsmitteln im Sinne des Farbigerwerdens und auch in trockenem Zustande wird die Verbindung

¹⁾ Albrecht, Ber. 27, 3296 (1894).

oberflächlich am Lichte schnell grün. Wenn man die durch Erhitzen mit wenig Eisessig erhaltene Farbsalzlösung in Wasser aufnimmt und mit einem überchlorsauren Salz versetzt, so fällt das schwer lösliche Perchlorat aus, das umkrystallisiert werden kann.

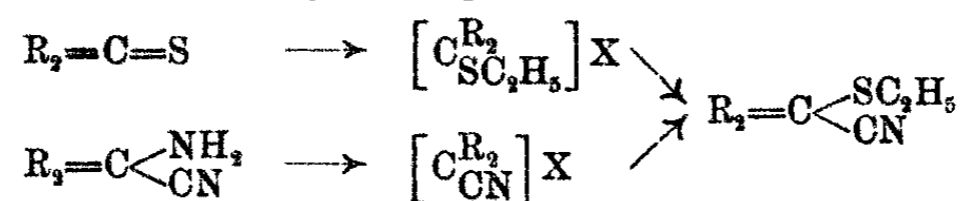
Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß solche Mercptofarbsalze nicht neu sind, wenn auch ihre Konstitution bisher nicht richtig erkannt worden ist. Baither¹⁾ hat bei der Untersuchung des Tetramethyldiaminothiobenzophenons festgestellt, daß diese Verbindung verschiedene Halogenverbindungen anzulagern vermag unter Bildung von tieffarbigen Verbindungen, die Farbsalzcharakter zeigen. So wird Salzsäure angelagert unter Bildung einer blauen Verbindung, die jedenfalls den gelben Farbsalzen aus Michlers Keton analog ist. Acetylchlorid wird angelagert unter Bildung einer grünen Verbindung, die als Acetylderivat des salzsauren Thioketons als Analogon des oben angenommenen Acetylderivats des Perchlorats von Michlers Keton erscheint. Ferner beschreibt er ein im Vergleich mit den eben erwähnten Verbindungen sehr beständiges Anlagerungsprodukt von Methyljodid, das sich in Wasser mit blaugrüner Farbe löst und das er in seinen Eigenschaften mit den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe vergleicht. Nach seiner Ansicht hat sich Methyljodid an eine Aminogruppe unter Bildung eines quartären Ammoniumjodids angelagert. Er hätte aber nur seine Anlagerungsverbindung mit etwas Säure erwärmen brauchen, um an dem entstehenden Mercptangeruch die Unrichtigkeit dieser Annahme zu erkennen. Tatsächlich entsprechen die Anlagerungsprodukte von Alkyljodiden an das Thioketon völlig den durch Einwirkung von Säuren auf die Mercptole entstehenden Farbsalzen. Zu den roten Farbsalzen aus den Acetalen verhalten sie sich wie die Anlagerungsprodukte von Halogenalkylen an Thioharnstoff zu den ebenfalls sehr empfindlichen Salzen der O-Alkylderivate des Harnstoffs. Aus den Mercptofarbsalzen können die Mercptole durch Umsetzen mit Natriummercptid in umgekehrter Reihenfolge gewonnen werden. Wenn man z. B. das Jodäthylat des Thioketons mit Natriumäthylmercptid zur Umsetzung bringt, so erhält man das gleiche

¹⁾ Ber. 20, 1732, 3290 (1887).

Mercaptol wie bei der oben genannten Reaktion des Keto-chlorids. Bei Einwirkung von Alkalilauge auf Mercaptofarbsalze entsteht unmittelbar Michlers Keton.

Mit Natriumäthylat wurde ein gemischtes Acetal-mercaptol dargestellt. Diese Verbindung zeigt gegenüber Säuren ein überraschendes Verhalten, indem unter Freiwerden von Mercaptan das rote O-Äthylfarbsalz entsteht. Diese Reaktion überwiegt bei weitem die zuerst erwartete Bildung des Mercaptosalzes. Wenn man das Mercaptol-acetal in Eisessig erhitzt, so erkennt man erst nach der Zersetzung der roten Verbindung an dem Verbleiben schwach blaugrüner Farbe, daß ein kleiner Teil im Sinne der Bildung des Mercaptofarbsalzes reagiert hat. Der Befund zeigt, daß die Haftfestigkeit des Mercaptoestes bei der Bildung des Farbsalzes geringer ist, als die entsprechende Haftfestigkeit des Alkoxyestes, während für die Haftfestigkeit dieses Restes in den Farbsalzen das Umgekehrte gilt.

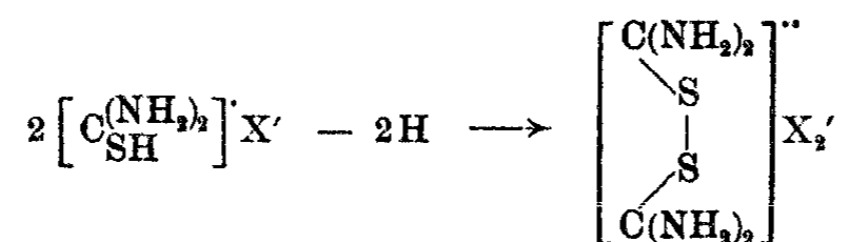
Wenn man eine Lösung des Jodäthylats des Thioketons mit Alkalicyanid zur Umsetzung bringt, so wird unter Bildung des Leukocyanids das ionogen gebundene Jod durch nicht ionogenes Cyan ersetzt. Auch die so erhaltene schön krystallisierende Verbindung zeichnet sich durch intensiv gelbe Farbe aus. Die gleiche Verbindung erhält man durch Umsatz eines Farbsalzes des Tetramethyl-diaminodiphenyl-cyan-carboniums, das aus dem Leukocyanid des Auramins leicht gewonnen werden kann, mit Natriumäthylmercaptid.



Die Verbindung zeigt denn auch ein dem Auraminleukocyanid vollkommen entsprechendes Verhalten. Wenn man sie z. B. in Eisessig gelöst erwärmt, so erhält man unter Freiwerden von Mercaptan das grüne Farbsalz, das nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von einigen Tropfen Überchlorsäure in Form des in schwer löslichen Nadelchen krystallisierenden Perchlorats isoliert werden kann. Umgekehrt lassen sich aus den beiden Leukocyaniden sowohl Auramin wie Mercaptofarbstoff zurückgewinnen, wenn man ihre alkoholische Lösung mit Schwefelpulver erwärmt, indem in beiden Fällen die Cyangruppe

in die ionogene Rhodangruppe übergeführt wird. Ein direktes Ionogenwerden der Cyangruppe ist wohl wie bei anderen Leukocyaniden der Farbsalze der Di- und Triphenylmethangruppe in der grünen Farbe zu erkennen, die eine alkoholische Lösung im direkten Sonnenlicht annimmt und die im Dunkeln wieder zurückgeht, ebenso in der Grünfärbung, die beim Schmelzen der Verbindung beobachtet wird und beim Erkalten und Wiedererstarren der Schmelze wieder verschwindet.

Vom Thioketon ausgehend kann man außer durch Alkylierung auch durch Oxydation zu verhältnismäßig beständigen Farbsalzen gelangen, wenn man unter solchen Bedingungen arbeitet, daß in dem als Ion recht unbeständigen Komplex $\left[\begin{array}{c} R_2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ SH \end{array} \right]$ die Sulfhydrylgruppe zur Disulfidgruppe umgewandelt wird. Die Reaktion entspricht der analogen beim Thioharnstoff durch Oxydation in saurer Lösung erfolgenden Reaktion¹⁾



Als Oxydationsmittel dient am besten Eisenchlorid, das zu einer alkoholischen Lösung des Thioketons zugesetzt, das Dichlorid des Disulfidkomplexsalzes ausfällt. In Wasser ist es mit tiefvioletter Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch überchlorsaure Salze als sehr schwer lösliches Perchlorat ausgefällt.

Es ist bemerkenswert, daß die Farbsalzbildung durch direkte Alkylierung oder durch Oxydation nur bei dem dem Michlerschen Keton entsprechenden peralkylierten Thioketon festgestellt werden konnte. Das p_2 -Diaminothiobenzophenon zeigte keine Neigung zu entsprechenden Reaktionen. Das ist um so auffälliger, als bei der Stammform des Thioharnstoffs nach der Beobachtung von H. Goldschmidt²⁾ die S-Alkylierung bei den am Stickstoff nicht alkylierten Verbindungen leichter erfolgt als bei den alkylierten.

¹⁾ R. Maly, Monatsh. 11, 278 (1890); L. Stosch, Monatsh. 11, 452 (1890).

²⁾ Z. f. Elektr. 19, 226 (1913); 22, 339 (1916).

Als Abschluß dieses Kapitels seien noch einige Bemerkungen über den Mechanismus derjenigen Reaktionen beigelegt, die zu Umsetzungen der Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe in aromatischen aminosubstituierten Ketonen und Thioketonen führen. Es läßt sich feststellen, daß solche Umsetzungen nur dann leicht erfolgen, wenn die Möglichkeit zur Bildung des Komplexes $\left[\text{C} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right]'$ bzw. $\left[\text{C} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{SH} \end{array} \right]'$ gegeben ist. So erfolgt die Bildung von Auramin oder in der Iminogruppe substituierten Auramin nicht oder nur sehr schwer, wenn man Ammoniak oder Amine für sich auf das Keton oder Thioketon einwirken läßt, viel leichter, wenn die Bildungsmöglichkeit eines beständigen Salzes gegeben ist. Es genügt z. B. einfaches Zusammenschmelzen des Ketons mit salzsaurem Anilin und ein wenig freiem Anilin und kurzes Erhitzen auf 150 bis 160°, um die Umsetzung zu salzsaurem Phenylauramin zu vervollständigen, während Graebe für die Darstellung des Phenylauramins aus Michlers Keton sechsständiges Erhitzen mit Anilin auf 280° benötigte. Ebenso kann man auch *p*₂-Diamidobenzophenon durch kurzes Erhitzen auf 200° mit salzsaurem Anilin in das salzsaure Salz des noch nicht beschriebenen *p*₂-Diamidobenzophenon-phenylimids überführen. Wenn man den im vorhergehenden Kapitel für die Umsetzungen der analogen Ketimide entwickelten Reaktionsmechanismus als richtig ansehen will, so stimmt derjenige der Ketone zweifellos mit ihnen überein.

Durch die in diesem Kapitel mitgeteilten Befunde scheint mir der Beweis erbracht zu sein, daß die von der „Mischform“ Harnstoff ableitbaren aromatischen Verbindungen sich, soweit rein chemische Eigenschaften in Frage kommen, der Betrachtungsweise im Sinne der Komplexauffassung einordnen lassen. Ersetzt man in den zu dieser Reihe gehörenden Komplexen die stickstoffhaltigen Reste vollends durch sauerstoffhaltige, so gelangt man zu den Komplexen, die sich von den Carbonsäuren und der Kohlensäure ableiten. Als Zwischenglieder zwischen diesen Stammformen und den Formen der Triphenylmethanreihe, deren ausgeprägteste Vertreter das Aurin ist, kann man Phenolaldehyde und Ketone bezeichnen. In der ersten Mitteilung wurde bereits darauf hingewiesen, daß zwar für die

Stammformen die Tendenz zur Kationbildung ganz zurücktritt, diese aber bei den als Carboniumverbindungen erscheinenden Anlagerungsverbindungen von Säuren an das Aurin deutlich in Erscheinung tritt. Daß das gleiche auch für die Zwischenformen gilt, zeigt sich an der z. B. beim p_2 -Dioxybenzophenon sehr ausgeprägten Halochromie. Wie weit auch für die aus den Zwischenformen gebildeten Anionen die Komplexauffassung in den chemischen Eigenschaften ihre Stütze findet, wird aus der folgenden kurzen Betrachtung hervorgehen.

Die Salze von Phenolaldehyden und -ketonen in ihren Beziehungen zu denen der Carbonsäuren bzw. Kohlensäure und der Oxy- bzw. Dioxyfuchsonen

Zu beachten sind die elektrochemischen Eigenschaften, die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe und die Farbenerscheinungen.

Gewöhnliche Phenole besitzen nur eine sehr schwache Azidität und geben daher mit Ammoniak keine für sich isolierbaren Ammoniumsalze. Phenolaldehyde und -ketone bilden mit Ammoniak als Ammoniumsalze ansprechbare Additionsverbindungen, sie lösen sich in kohlensauren Alkalien und treiben daraus Kohlensäure aus, lassen sich ferner mit Phenolphthalein als einbasische Säuren titrieren, ihre Salze nähern sich in ihren elektrochemischen Eigenschaften demnach mehr denen der Carbonsäuren als denen der einfachen Phenole.

Phenolaldehyde und Ketone reagieren geradeso wie freie Carbonsäuren mit Ketonreagenzien, jene unter Bildung von Oximen und Hydrazonen, diese unter Bildung von Hydroxamsäuren und Säurehydraziden. Die ihnen entsprechenden Salze haben ihre Reaktionsfähigkeit gegen Ketonreagenzien verloren, woraus zu schließen ist, daß die Carbonylgruppe in allen Fällen nach der Salzbildung nicht die gleiche geblieben ist wie vorher. In diesem Verhalten entsprechen sie auch den Salzen von Oxy-methylenchinonen und Oxyfuchsonen, z. B. des Aurins, die ebensowenig reaktionsfähig sind.

Phenolaldehyde und Ketone der Para- und Orthoreihe zeigen bei der Salzbildung mehr oder weniger tiefe Gelbfärbung, durch die ebenfalls Besonderheiten der Konstitution ihrer Salze gegenüber denjenigen einfacher Phenole und

Analogie zum Aufbau der entsprechenden Salze von aromatischen aminosubstituierten Aldiminen und Ketiminen wahrscheinlich gemacht wird. Wie die Oxyfuchsonen zeigen sie ausgeprägte Fähigkeit zur Bildung von zwei Reihen farbiger Salze, solcher mit Basen in denen sie als Anionen und solcher mit starken Säuren, in denen sie als Kationen fungieren. Die Formulierung im Sinne der Komplexauffassung ergibt z. B. für das p_2 -Dioxybenzophenon als Anion und Kation folgende analoge Komplexformeln:



Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe.

In den voraufgehenden Kapiteln glaube ich gezeigt zu haben, daß in der Tat alle rein chemischen Eigenschaften der darin behandelten Di- und Triphenylmethanverbindungen ebenso wie die ihrer Stammformen eine einheitliche Deutung vom Standpunkt der Komplexauffassung zulassen. Da nun innerhalb der Reihen von aus rein chemischen Beziehungen einheitlich auffaßbaren Verbindungsformen große Unterschiede in optischer Hinsicht bestehen, so tritt die Frage auf, ob diese Deutung für solche Unterschiede Raum gewährt, oder ob nicht doch aus optischen Gründen heraus grundsätzliche Konstitutionsunterschiede anzunehmen sind.

Der alten Lehre der chromophoren und auxochromen Gruppen kann eine wesentliche theoretische Bedeutung nicht beigemessen werden, da sie nur in rein formaler Weise das Auftreten von Absorptionen, die ins Gebiet des für das menschliche Auge Erkennbaren fallen, mit dem Vorhandensein gewisser, im Molekül der farbigen Verbindung vorhandener oder auch nur angenommener Atomgruppierungen in Verbindung bringt ohne besonders nach den eigentlichen physikalischen Gründen der Absorption zu fragen. Wenn demnach die tiefere Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe auf den chinoiden Rest, die hellere des Auramins auf die Anwesenheit einer Iminogruppe als Chromophor zurückgeführt wird, so wird zur theoretischen Deutung dieser Absorption herzlich wenig beigetragen.

Die im vorletzten Kapitel erwähnte Tatsache, daß man

vom Michlerschen Keton ausgehend farbige Acetale und Merkaptole sowie ein farbiges substituiertes Malonitril erhält, zeigt, daß auch bei Verbindungen, die gar keine als Chromophor ansprechbare Gruppe enthalten, die Absorption bis ins Gebiet des Sichtbaren rücken kann.

Nach der heute geltenden physikalischen Theorie der Absorption kann man annehmen, daß infolge einer Resonanz bestimmter elektromagnetischer Wellen mit bestimmten schwingenden Bestandteilen der Moleküle, als welche im wesentlichen einzelne bestimmten Atomen angehörende Elektronen anzusehen sind, eine quantenmäßig erfolgende Umformung der Strahlungsenergie in Wärme stattfindet. Welchen Atomen die hierbei betroffenen Elektronen angehören, darüber vermag die Physik zunächst nichts auszusagen. Wenn wir aber solche Verbindungen die ausgesprochenes Absorptionsvermögen besitzen, anderen nicht absorbierenden gegenüberstellen, von denen wir auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften aussagen können, daß die Funktion bestimmter in ihnen enthaltener Gruppen mit der der gleichen Gruppen in den absorbierenden Molekülen übereinstimmt, dann läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß die Anwesenheit der beiden Molekülarten gemeinsam angehörender Gruppe für die Absorption der einen keine ausschlaggebende Bedeutung haben kann. Nun sehen wir, daß die den farbigen Salzen des Auramins und p_2 -Dioxybenzophenons funktionell analogen Guanidonium- und kohlen-sauren Salze farblos sind und können es daher auch als wahrscheinlich ansehen, daß die in den nicht aromatischen Molekülen im stärksten Maße die spezifischen chemischen Eigenschaften bedingenden Gruppen dann, wenn sie in einem aromatischen Molekül enthalten sind, für sich allein auch nicht die optische Funktion bedingen werden, d. h. also daß ihnen nicht die zur Resonanz gebrachten Elektronen angehören werden. Die fraglichen Elektronen werden somit vermutlich den Kohlenstoffatomen der Phenylengruppe angehören unter ihnen vielleicht vorzugsweise denjenigen, die als Bindungselektronen an Zentralatom und äußersten Peripheriteil dienen.

Daß bei den Di- und Triphenylmethanfarbstoffen nur sehr wenige Elektronen mit von einander verschiedener Schwingungsamplitude in Frage kommen, dürfte daraus hervorgehen,

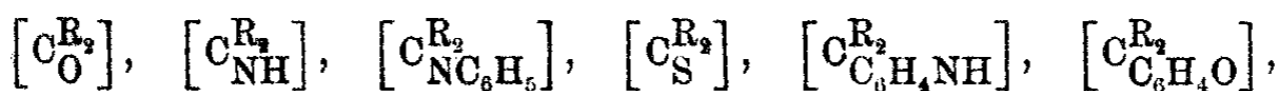
daß für diese Farbstoffe wenige, scharf begrenzte schmale Absorptionsbanden typisch sind und man es wohl für wahrscheinlich halten kann, daß jede derselben nur einer Art von resonanzfähigen Bestandteilen entspricht, während es umgekehrt wohl denkbar ist, daß diese gleichzeitig auf Strahlen verschiedener Wellenlänge ansprechen. Die Verschiebung, die die, einem bestimmten Peripherieteil entsprechenden Absorptionsbanden erfahren, wenn dieser eine Änderung erfährt — z. B. beim Übergang von Parafuchsin zu Kristallviolett — wäre dann damit in Verbindung zu bringen, daß die Bahnen der resonanzfähigen Elektronen verzerrt werden, indem hierbei die zwischen Zentralatom und peripheren aktivierenden Resten bestehende Anziehung verstärkt oder geschwächt wird. Ähnliche Verzerrungen, nur in höherem Ausmaße müssen natürlich dann auftreten, wenn ein farbloser C_{IV} -Komplex — etwa eine Carbinolbase — in einen farbigen C_{III} -Komplex übergeht, oder wenn aus einem nicht oder schwach absorbierenden C_{III} -Neutralkomplex — etwa der Auraminbase oder der Homolkaschen Base — der Ionenkomplex eines Farbsalzes wird.

Wenn man jetzt für die in Frage kommenden Ionen der farbigen Salze im Sinne unserer Komplexauffassung die Annahme macht, daß die aktivierende Wirkung der auf das Zentralatom einwirkenden peripheren Reste darin besteht, daß sie dieses durch Annäherung oder Entfernung von Elektronen zum Hauptträger der elektrischen Ladung machen, dabei aber selber in ihren Atomen eine Verzerrung der Elektronenhüllen erfahren, so wird man den Schluß ziehen können, daß zwar — wie aus dem Verhalten der Guanidoniumsalze ersichtlich — die einfachen NH_2 -Gruppen die stärkste chemisch aktivierende Wirkung entfalten und daher wohl in den Elektronenhüllen am meisten verzerrt sein werden, hierdurch aber doch nicht Resonanz mit so langwelligen Lichtstrahlen zu erfolgen braucht, daß für das menschliche Auge Farbe entsteht. Die im Auraminion ebenfalls an der Aktivierung teilnehmenden aromatischen Reste werden dann um so mehr entlastet, je stärker die Wirkung ihres Partners ist. Ihre Elektronenhüllen werden also weniger stark verzerrt sein, als wenn sie für sich allein für die Aktivierung des Zentralatoms auf-

kommen müßten und daher auch noch nicht den Verzerrungsgrad erreicht haben, der der Resonanz und Absorption langwelliger Schwingungen in den Fuchsinfarbstoffen entspricht. Wird jetzt infolge Ersatzes der direkt aktivierenden Aminogruppe durch einen indifferenten oder gar negativ induzierenden Rest die Mitwirkung dieser Aminogruppe fortgeschafft oder in die entgegengesetzte Wirkung verkehrt, was auch durch Belastung mit negativierenden Resten geschehen kann, so müssen die aromatischen Reste die ganze Last der Aktivierung tragen, ihre Elektronenhüllen werden vermutlich sogar noch mehr verzerrt, als wenn als dritter Partner, wie in den Fuchsin-salzen, ein mäßig stark aktivierender Rest vorhanden ist, der in gleicher Weise wie sie verzerrt wird. Wir finden in der Tat, daß alle Farbsalze mit dem Kationkomplex $\left[\text{C}_{\text{X}}^{\text{R}_2} \right]$, in denen $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{X} = \text{H}$, C_6H_5 , CN , NHCOR , $\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, SR sind, durchweg tieffarbige meist blaue oder grüne Verbindungen sind.

Nach den Versuchsergebnissen des vorletzten Abschnitts müßten wir dann schließen, daß die Verzerrung der Elektronenhülle des Sauerstoffs der Hydroxylgruppe und damit auch die indirekte Wirkung auf die der aromatischen Reste im Farbsalz des Michlerschen Ketons derjenigen der Aminogruppe und ihrer Wirkung auf die peripheren Reste im Auramin-komplex ziemlich nahe kommt. Bei seinem roten Alkylderivat wäre ein Zustand der Alkoxygruppe zu erwarten, der zwischen demjenigen der Hydroxylgruppe des Ketonfarbsalzes und etwa dem des wohl ganz indifferenten an das Zentralatom gebundenen Wasserstoffatoms im blauen Farbsalz $\left[\text{C}_{\text{H}}^{\text{R}_2} \right] \text{X}$ steht, das der Carbinolbase des Michlerschen Hydrols entspricht.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich für diejenigen Verbindungen anstellen, die als Neutralkomplexe bezeichnet wurden, z. B.:



in denen die Reste R aminosubstituierte Phenylreste sein sollen, die als aktivierende Peripherieteile gegenüber ihrem

Einzelpartner eine mehr oder weniger antagonistische Wirkungsweise betätigen. Welchem der beiderlei Peripherieteile man im Falle der Farbigeit auf diese den größeren Einfluß zuschreiben soll, kann zwar a priori nicht gesagt werden, doch wird man vermuten können, daß ceteris paribus der Einfluß zweier gleicher aktivierender Reste auf ein im dritten enthaltenes resonanzfähiges Elektronensystem größer ist wie umgekehrt. Wir finden für die Absorption der Neutralkomplexe die größten Unterschiede von fast völliger Farblosigkeit bis zu großer Farbtiefe. Die fast vollkommene Farblosigkeit der erstangeführten Verbindungsformen, etwa des Michlerschen Ketons und der Auraminbase bedarf keiner Erläuterung. Phenyliminoverbindungen sind farbig. Auch das ist verständlich, da wir durchweg finden, daß Ersatz von Wasserstoff durch aromatische Reste den Widerstand der mit ihnen verbundenen Atome gegen Verzerrung ihrer Elektronenhüllen schwächen und damit die Möglichkeit zur Bildung tieferfarbiger Verbindungen geben. Als Beispiele seien die Biphenylcarboniumsalze und die in den Aminogruppen phenylsubstituierten Fuchsine genannt, die beide viel tieferfarbig sind als ihre phenylärmeren Analoga.

Das Schwefelatom ist offenbar sehr wenig widerstandsfähig gegen Verzerrung seiner Elektronenhülle. C_{III} -Komplexe mit peripherem Schwefel sind meist farbig; die Unterschiede der Farbe je nach der Natur seiner Komplexpartner sind besonders auffallend. Thiobenzophenon hat ein reines Blau, durch Einführung von Dimethylamidogruppen in die p-Stellung erhält man ein blaurotes Thioketon von großer Absorptionsstärke, einfache Aminogruppen ergeben ein rotes Thioketon und wenn man dieses acetyliert, so erhält man ein hellgrünes beinahe farbloses Thioketon. Da auch die schwefelhaltigen Komplexionen anionischer wie kationischer Richtung fast durchweg je nach der Natur der mit ihm vereinigten Gruppe mehr oder weniger tieffarbig sind, so wird man nicht fehl gehen in der Annahme, daß in ihnen die Absorption, wenn nicht ausschließlich so doch zum größten Teil auf die Verzerrung der Elektronenhüllen des Schwefels zurückgeführt werden muß.

Ziehen wir schließlich noch die farbigen Triphenylmethanderivate heran und zwar einerseits die Farbsalze mit einheit-

lichen und nichteinheitlichen Peripherieteilen andererseits die als Neutralkomplexe bezeichneten Verbindungen wie die Homolkasche Base, das Aurin, das Tetramethyldiaminofuchson, die ja immer verschiedenerlei Peripherieteile enthalten müssen, gleichviel ob sie den Ionenkomplexen mit gleich- oder ungleichförmigen Peripherieteilen entsprechen, so kann man auch für die Eigentümlichkeiten ihrer Absorption ein Verständnis aus der neuen Betrachtungsweise herausfinden.

Die allereinfachsten Absorptionsspektren, nämlich eine einzige, starke, scharf begrenzte Absorptionsbande, der sich noch eine schwächere an der Grenze zum Ultraviolett anschließt, zeigen Farbsalze mit einheitlichen Peripherieteilen ihres Ionenkomplexes. Eine weitere starke Absorptionsbande tritt immer dann auf, wenn eines der Peripherieteile von den beiden anderen verschieden wird. Wir können hier annehmen, daß der Ausgangspunkt für die Entstehung der einen starken Absorptionsbande in diesem einen Peripherieteil zu suchen ist, für die der anderen in den einander gleichen beiden anderen. Eine entsprechend einfache Deutung kann für dieses Verhalten aus anderen Vorstellungsweisen, auch aus der von Hantzsch befürworteten, in ihrer Ableitung das erwähnte Auftreten einer neuen Absorptionsbande nicht berücksichtigenden Konjunktionsannahme nicht gewonnen werden.

Von den erwähnten drei Neutralkomplexen Homolkas Base, Aurin und Tetramethyldiaminofuchson wollen wir annehmen, daß der Ausgangspunkt der Absorption wie bei den oben betrachteten Diphenylmethanderivaten im wesentlichen in dem Peripherieteil liegt, der nach den üblichen Strukturformeln doppelt an das Zentralkohlenstoffatom gebunden und hier chinoid zu formulieren ist. Homolkas Base und Aurin zeigen eine bemerkenswert ähnliche Absorption, doch ist bei ihnen die Hauptabsorption noch zu wenig in den sichtbaren Bereich gerückt, als daß man ohne genauere Untersuchung im ultravioletten Bereich etwas näheres aussagen könnte. Dagegen ist für das Tetramethyldiaminofuchson bereits von Hantzsch¹⁾ festgestellt worden, daß seine Absorption mit der des Fuchsins nahezu übereinstimmt. Da nun, wie schon von

¹⁾ Ber. 52, 523 (1926).

Baeyer festgestellt wurde, das Spektrum der Aurinsalze mit dem des Fuchsins übereinstimmt, so läßt sich schließen, daß die Wirkung der positiv aktivierenden Reste auf das Zentralatom weiterhin innerhalb der Gruppe C_6H_4O Verzerrungen der Elektronenhüllen auslöst, die der der gleichen drei Gruppen im Anionkomplex der Aurinsalze entspricht. Für die Aurinsalze wäre dann also eine dreifach größere Intensität der Absorption zu erwarten. Kolorimetrischer Vergleich molekularer Mengen in alkoholischer Lösung zeigt tatsächlich einen Intensitätsunterschied dieser Größenordnung, worauf allerdings kein großes Gewicht gelegt werden kann, da die Intensität der Absorption dieses Fuchsins sehr von der Wahl des Lösungsmittels abhängt.

Zum Abschluß dieses Kapitels mag darauf hingewiesen werden, daß der darin durchgeführte Versuch einer theoretischen Deutung der Absorption organischer Farbstoffe sich ähnlichen Entwicklungen von K. Fajans¹⁾ anschließt, die sich auf anorganische Verbindungen beziehen. Es ist selbstverständlich, daß hiermit noch nicht alles geklärt ist, immerhin darf behauptet werden, daß es ein erster Versuch ist, der den Anspruch machen kann, auch im physikalischen Sinne als theoretische Deutung zu gelten.

**Theoretische Bemerkungen über die Konstitution
der Anlagerungsverbindungen anorganischer Moleküle an
Carbonylverbindungen, die Analogie von Stickstoff- (Sauerstoff-,
Schwefel-) komplexen und Kohlenstoffkomplexen und die Kon-
stitution der anomalen Salze von Carbonylverbindungen**

Die im Kapitel über die farbigen Salze von aminosubstituierten aromatischen Ketonen und Thioketonen begründete Komplexannahme der Salze solcher Verbindungen gibt Anlaß zur Auseinandersetzung mit anderen Auffassungen der Anlagerungsprodukte anorganischer Moleküle an Carbonylverbindungen, da es wahrscheinlich ist, daß alle diese Verbindungen nach einem einheitlichen Prinzip aufgebaut sind.

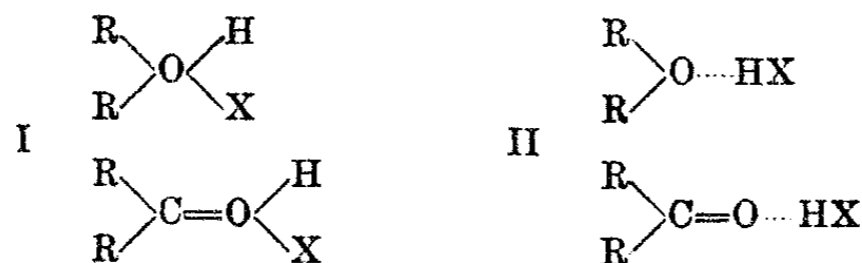
Seit Collie und Tickle²⁾ zuerst am Dimethylpyron auf die Existenz solcher Verbindungen aufmerksam gemacht haben,

¹⁾ Naturw. 11, 165 (1923).

²⁾ P. Ch. S. 15, 148; Soc. 75, 710 (1899).

ist eine außerordentlich große Zahl sauerstoffhaltiger Verbindungen gefunden worden, die Neigung zur Addition anorganischer Moleküle zeigen. Sie lassen sich in zwei Klassen einteilen, solche, in denen der Sauerstoff ätherartig gebunden ist, und solche, in denen er als Carbonylsauerstoff enthalten ist. Baeyer und Villiger¹⁾, die die Untersuchung solcher Additionsverbindungen auf eine breitere Basis stellten, zeigten, daß sich von Säuren am besten die ausgesprochenen Komplexsäuren für solche Verbindungen eignen. Hinsichtlich ihrer Konstitution entschieden sie sich für eine schon von ihren ersten Entdeckern vorgeschlagene, der Ammoniumauffassung entsprechende rein valenzmäßige Auffassung, nach der sie als Oniumsalze Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffs darstellen. Additionsverbindungen der Carbonylverbindungen werden somit solchen mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom gleichgestellt.

In dieser Hinsicht stimmt die Stellungnahme A. Werners²⁾, der sich etwa gleichzeitig über das Problem äußerte, mit der der ersteren Autoren überein. Er betonte aber, daß mit Rücksicht auf die zahlreichen anomalen Oxoniumsalze, in denen sowohl der Säureanteil wie der des sauerstoffhaltigen Moleküls mehr als einem Äquivalent seines Partners entsprechen kann, der rein valenzmäßigen Auffassung eine koordinations-theoretische vorzuziehen sei. Auch die Addition von Salzen, die der von Säuren entspricht, ist nach ihm koordinations-theoretisch zu verstehen. Werners Ansicht haben sich in der Folge vor allem A. Hantzsch, K. A. Hofmann u. P. Pfeiffer angeschlossen. Der Unterschied der Oxoniumformeln von Collie u. Tickle bzw. Baeyer u. Villiger und derjenigen Werners wird durch folgende Formeln wiedergegeben.



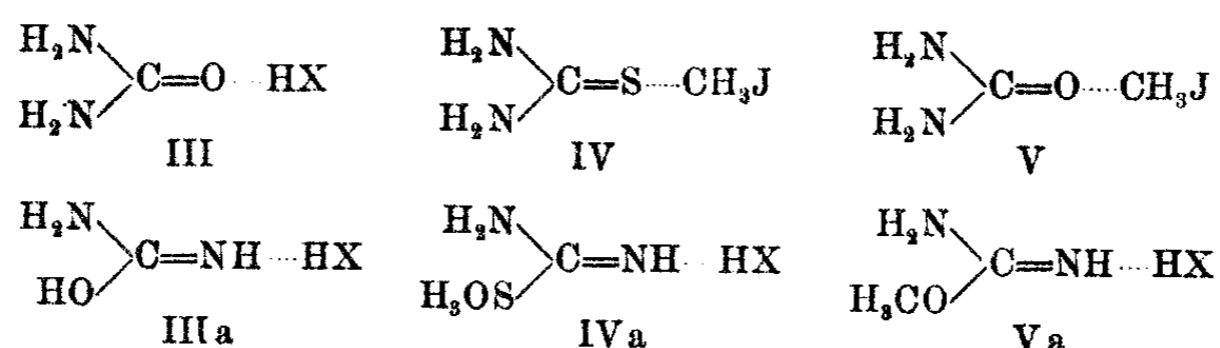
Wenn auch die Wernerschen Formeln (II) den großen

¹⁾ Ber. 34, 2679, 3612 (1901); 35, 1201 (1902).

²⁾ Ann. Chem. 322, 296 (1902).

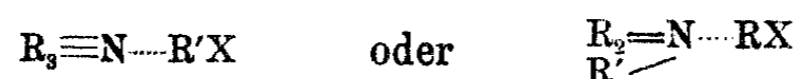
Vorteil haben, daß bei ihnen der Säurerest als außerhalb der Bindungssphäre des Sauerstoffs liegend dargestellt wird, so zeigt doch seine Formulierung, die Nebenvalenzbindungen einführt, auch hier die Schwäche, die Formeln mit Nebenvalenzbindungen allgemein zeigen, daß sie nämlich die Vorstellung einer Wesensverschiedenheit von den Hauptvalenzbindungen erwecken, für deren Bestehen zum mindesten bei den analogen Ammoniumverbindungen keine Anhaltspunkte vorhanden sind. Wenn aus der Existenz und den Eigenschaften der Tetraalkylammoniumsalze abgeleitet werden kann, daß ein funktioneller Unterschied der peripheren Reste der Ammoniumverbindungen nicht besteht, so sollte das gleiche für Oxoniumverbindungen gelten. Solche den peralkylierten Ammoniumsalzen entsprechende Oxoniumsalze sind allerdings offenbar wegen zu geringer Haftfestigkeit von Alkylresten in der Regel nicht darstellbar und das gilt auch für das Versagen der meisten Versuche Alkyljodide an Carbonylverbindungen anzulagern.

Werner setzt nun aber anderen Carbonylverbindungen auf Grund der vollkommen analogen Anlagerungsprodukte auch den Harnstoff an die Seite, dessen Anlagerungsverbindungen mit Säuren von ihm durch die Formel III wiedergegeben werden. Diesen entsprechen zweifellos auch die Anlagerungsverbindungen des Thioharnstoffs und da bei diesem sich Alkyljodide und -sulfate zu beständigen S-Alkylverbindungen anlagern, so wäre etwa das Jodmethylat des Thioharnstoffs durch die Formel IV auszudrücken, woraus zu schließen wäre, daß auch die analogen Salze der Isoharnstoffäther ebenso zu formulieren sind V.



Wenn nun auch diese salzartigen Verbindungen nach ihrem physikalischen Verhalten als derart zusammengesetzte Molekülverbindungen angesehen werden könnten, denn be-

sonders die sonst als halogenwasserstoffsäure Isoharnstoffäther angesprochenen Verbindungen zerfallen schon bei relativ niedriger Temperatur unter Rückbildung von Alkylhalogeniden, so entstehen doch bei Einwirkung von Alkalien oder Silberoxyd die freien Iminoverbindungen Isothioharnstoffäther und Isoharnstoffäther, aus denen sie sich umgekehrt durch Anlagerung von Säure bilden. Da nun erfahrungsgemäß Iminogruppen in Konkurrenz mit anderen Gruppen immer den Alkylrest von Alkylhalogeniden anlagern, was auch im Falle des peralkylierten Pseudothioharnstoffs von Lecher und Graf¹⁾ bestätigt wird, und die Anlagerung von Wasserstoff der des Alkylrestes entspricht, so wären Formeln wie IVa und Va gerade so berechtigt und man könnte folgerichtig an Stelle von III auch IIIa, die Molekülverbindung des tautomeren Isoharnstoffs annehmen. Man kommt immer zu dem gleichen Dilemma wie bei der analogen Formulierung von nicht einheitlichen Tetraalkylammoniumsalzen



und muß somit auch hier den Schluß ziehen, daß eine nähere Zuordnung zu einem bestimmten Atom nicht möglich ist und die Unterscheidung der angelagerten Wasserstoffatome oder Alkylreste als durch Haupt- oder Nebenvalenzen gebunden nicht begründet werden kann. Die reine Komplexformel unter Ausschaltung aller Nebenvalenzvorstellungen führt in allen Fällen am besten zu brauchbaren Vorstellungen, besonders dann, wenn man sich nur entschließt, die komplex- bzw. koordinations-theoretischen Überlegungen auf das Kohlenstoffatom selber anzuwenden.

Die völlige Analogie von Kohlenstoff- und Stickstoffkomplexen wird aus dem folgenden Vergleich ersichtlich, wenn man als einziges wesentliches Merkmal das gelten läßt, daß es die C_{IV} -Komplexe sind, die den N_{III} -Komplexen, und die C_{III} -Komplexe, die den N_{IV} -Komplexen entsprechen. Alle C_{IV} - und alle N_{III} -Komplexe sind Neutralkomplexe, dagegen können C_{III} - und N_{IV} -Komplexe sowohl als Neutralverbindungen wie als Ionen vorkommen. In C_{III} - wie in N_{IV} -Neutralkomplexen, für die wir

¹⁾ A. a. O.

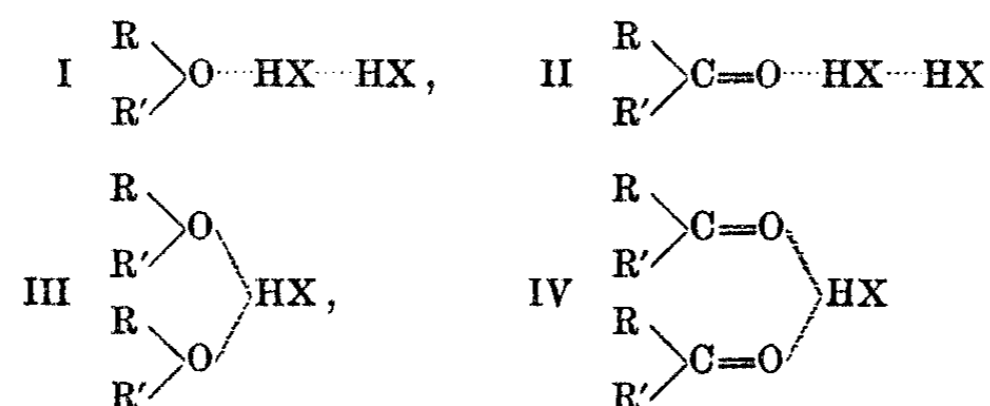
in der Kohlenstoffreihe in Ketonen, Harnstoff und Guanidin, in der Stickstoffreihe in den Aminoxyden Beispiele finden, sind die Koordinationsstellen stets ungleichwertig besetzt. In C_{III} - wie in N_{IV} -Komplexionen können die Peripherieteile der Zusammensetzung wie der Funktion nach einander gleich sein, für die Annahme einer unterschiedlichen Bindungsweise von Resten gleicher Atomverkettung an das Zentralatom ist bisher kein Beweis vorhanden. Übergänge von C_{IV} - und N_{III} -Komplexen in Ionen können nur dadurch stattfinden, daß aus dem C_{IV} -Komplex ein Peripherieteil entfernt, beim N_{III} -Komplex ein solches zugefügt wird. Der Übergang eines C_{III} - oder N_{IV} -Neutralkomplexes in ein C_{III} - oder N_{IV} -Komplexion kann nur dadurch stattfinden, daß ein weiteres Atom oder ein weiterer Rest sich in zweiter Sphäre, also nicht direkt an das Zentralatom anlagert. Der Bildungsweise von Guanidonium- oder Uronium- bzw. Thiuroniumsalze (nach der von Lecher und Graf vorgeschlagenen Nomenklatur), bei der sich Wasserstoff oder Alkylrest an Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel des Guanidins, Harnstoffs oder Thioharnstoffs anlagert, entspricht die gleichartige Bildung der Trialkyloxy- oder Trialkylalkoxy-ammoniumsalze aus Trialkylaminoxyd. Sowohl C_{III} - wie N_{IV} -Komplexe können Oniumsalze sein, deren elektrische Ladung entsprechend der alten Ammoniumvorstellung als im Zentralatom vereinigt gedacht werden kann, während die Peripherieteile eine den Neutralverbindungen erster Ordnung entsprechende Valenz und Bindungsart besitzen. Sie können aber wie N_{IV} -Komplexe in den Metallamminsalzen Teile von Komplexen höherer Ordnung bilden. Ein Beispiel hierfür ist in der C_{III} -Komplexreihe das von A. Werner beschriebene Hexaharnstoffchromochlorid $Cr(OCN_2H_4)_6Cl_3 + 3H_2O$.

Ob es nun einen gedanklichen Vorteil bietet, in solchen Verbindungen die Bindung an das Metallatom durch Nebenvalenzbindungen anzunehmen oder auch hier auf eine Unterscheidung von Haupt- und Nebenvalenzen zu verzichten, ist eine Frage, die auf dasselbe hinausläuft wie die Frage, ob die der Wasserstoffanlagerung formell analoge Anlagerung des Metallatoms an den Stickstoff des Ammoniaks bei der Bildung von Metallamminsalzen jener wesensgleich sei. Werner hat sich bekanntlich aus mancherlei Gründen für die Bejahung entschieden. Die gedankliche Annahme von Nebenvalenzbindungen

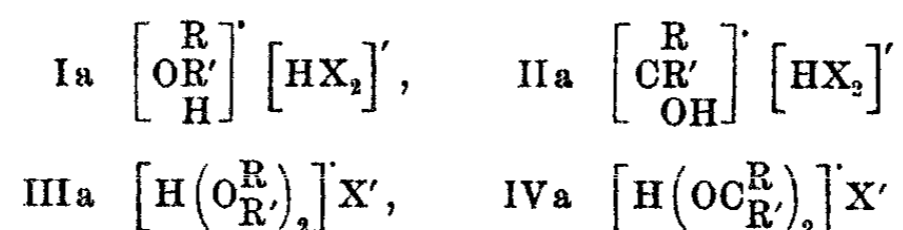
in den Metallaminsalzen zwingt ihn zu Formeln wie $H_3N \cdots HCl$, trotzdem auch er von der Bindung der Wasserstoffatome durch gleiche Affinitätsbeträge überzeugt ist und dies durch die Komplexformel $[NH_4]Cl$ folgerichtig zum Ausdruck bringt. Das Nebeneinanderbestehen solcher Formeln kann nur Verwirrung bringen.

Wenn man sich nach den mehrfach benutzten atomtheoretischen Vorstellungen denkt, daß bei der Anlagerung von Molekülen in allen in ihnen enthaltenen Atomen eine Änderung oder Verzerrung der Elektronenhüllen stattfindet, demnach alle Grade der Haftfestigkeit zwischen ihnen möglich sind, daß ferner bei einer durch die Anlagerung erfolgenden Salzbildung die einzelnen als Träger der elektrischen Ladung angesehenen Atome innerhalb eines Ions sich auch nur dem Grade ihrer Verzerrung nach von anderen unterscheiden und die Gesamtladung eines Ions sich als die Differenz der Kernladungen und Elektronen ergibt, so wird man es nicht für wahrscheinlich halten, daß von den gewöhnlichen innerhalb der Neutrale Molekel bestehenden Atombindungen wesensverschiedene Bindungsarten existieren und wird daher außer mit den diese vereinigenden Kräften nur noch mit den elektrostatischen Kräften rechnen, die in dem Salzkristall die beiden Ionenpartner in Ionengittern zusammenhalten. Als Hilfsmittel für die Einführung koordinations-theoretischer Gedankengänge in die chemische Formelsprache mögen die Formeln mit Nebenvalenzbindungen eine historisch wichtige Rolle gespielt haben; heute dürften sie entbehrlich sein und brauchen in die Komplexformeln auch gedanklich nicht eingeführt zu werden.

Einige Beachtung verdienen in diesem Zusammenhang noch die bei den Oxyden und Carbonylverbindungen häufigen anomal zusammengesetzten Säureverbindungen, da ihre Zusammensetzung von der der typischen Oniumsalze abweicht. Es gibt sowohl solche Anlagerungsverbindungen, die die Säuremoleküle, also den anionbildenden, wie solche, die die sauerstoffhaltigen Moleküle, also den kationbildenden Bestandteil im Überschuß enthalten. Sie werden nach dem Vorgehen Werners jetzt meist in folgender Weise formuliert:



Solche Formeln kommen dann, wenn man die Verbindungen als salzartige betrachten und in der Formulierung von Komplexsalzen konsequent sein will, nicht mehr in Betracht. Es sind dann Salze von H_{II} -Komplexen und zwar in Komplexformeln geschrieben Ia und IIa von anionischen, IIIa und IVa von kationischen. Ia und IIa sind mehrfachsaurer Salze von einfachen Oniumkomplexen, während IIIa und IVa einfachsaure Salze von Komplexen höherer Ordnung sind, die den Metallammin- und Metallaquosalzen entsprechen.



Experimentelles

Mitbearbeitet von Friedrich Völker

A. Verbindungen aus p_2 -Diamidobenzophenon

p_2 -Diamidobenzophenon-phenylimid

21 g Diamidobenzophenon, 13 g Anilinhydrochlorid und 50 g Anilin werden im Ölbad in einem weithalsigen Kolben erhitzt, bis nach Austreibung des bei der Kondensation entstehenden Wassers die geschmolzene Masse plötzlich zu einem steifen Krystallbrei erstarrt. Der rotbraune, mit Anilin durchtränkte Kuchen wird mit Äther verrieben und das entstandene, bereits annähernd reine Kondensationsprodukt durch Absaugen und Waschen mit Äther vom Anilin befreit. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das entstandene Farbsalz in orangegelben Krystallen.

Farbige Salze der Di- u. Triphenylmethanreihe. II 43

Auf Zusatz von Alkali zu der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids fällt die freie Verbindung aus, die aus Alkohol in derben gelben Krystallen vom Schmp. 206° erhalten wird.

0,0161 g gaben 1,960 ccm N bei 19° und 738 mm.

0,0101 g „ 1,343 ccm N bei 16° „ 733 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3$:	Gefunden:
N 14,54	13,82 15,14 %

p_2 -Diamido-benzophenonimid

Das Hydrochlorid dieser Verbindung entsteht in glatter Reaktion, wenn man in die Lösung des salzsauren Phenylimids in der zehnfachen Menge Alkohol Ammoniak einleitet. In der Kälte kann sich hierbei das freie Phenylimid ausscheiden, während das Reaktionsprodukt, das einfache Imid, sich auch bei Anwesenheit von Ammoniak nur als Hydrochlorid ausscheidet. Durch mehrfaches Erhitzen und Wiedereinleiten von Ammoniak läßt sich schließlich fast alles Phenylimid in das Imid überführen, es ist aber zweckmäßig, von vornherein durch Zugabe von Ammoniumchlorid die Bildung des freien Phenylimids zurückzudrängen. Wenn die Orangefarbe der Lösung einem reinen Gelb gewichen ist und die Lösung kräftig nach Ammoniak riecht, unterbricht man das Einleiten und versetzt je nach der Menge des zuerst zugesetzten Ammoniumchlorids mit Wasser oder einer Ammoniumchloridlösung. Das in Alkohol nicht gelöste Ammoniumchlorid geht jetzt in Lösung, während sich das in einer starken wäßrigen Ammoniumchloridlösung sehr schwer lösliche Hydrochlorid des p_2 -Diamido-benzophenonimids annähernd quantitativ ausscheidet. Man erhält das Farbsalz in schönen gelben Blättchen. Seine Eigenschaften entsprechen im wesentlichen denen des Auraminfarbstoffs.

Durch Alkali oder Ammoniak wird aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids die freie Base in farblosen Nadelchen ausgefällt, doch ist namentlich in Gegenwart von Salzen eine die äquivalente Menge erheblich übersteigende Menge Alkali erforderlich und in verdünnter Lösung verhindert die Anwesenheit von Ammoniumchlorid die Fällbarkeit durch Ammoniak ganz. In Alkohol ist die Base mit der Farbe des Farbsalzes löslich, aus heiß gesättigter Lösung krystallisiert sie in derberen gelben Krystallen vom Schmp. 170°. Die Ver-

bindung ist sehr leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol löslich.

0,0091 g gaben 1,603 ccm N bei 16° und 725 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3$:	Gefunden:
N	19,85 %
19,9	

p,p'-Diamidodiphenyl-cyan-aminomethan

Die Verbindung, das Leukocyanid des eben beschriebenen Farbsalzes, entsteht in glatter Reaktion auf Zusatz einer Alkali-cyanidlösung zu der Lösung desselben. Man gibt zweckmäßig zu der mit der gleichen Menge Wasser verdünnten alkoholischen Lösung in kleinen Portionen überschüssige Kalium-cyanidlösung hinzu, worauf die neue Verbindung in farblosen Nadelchen auskristallisiert. Aus reinem Alkohol erhält man die Verbindung in derberen Krystallen vom Schmp. 197°.

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Alkohol, kaum löslich in Benzol. In Eisessig löst sie sich unter Bildung des Cyanfarbsalzes mit grüner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird diese unter Hydrolyse aufgehellt, erhält aber beim Erhitzen ihre Farbtiefe zurück. Ebenso lösen auch verdünnte Mineralsäuren die Verbindung in der Kälte annähernd farblos, in der Hitze tief grün.

Ein gleiches Verhalten wie das beschriebene Leukocyanid zeigt auch das Produkt, daß man durch Fällen der Lösung des Hydrochlorids der entsprechenden Phenylimidoverbindung mit Cyankaliumlösung erhält.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf p₂-Diamido-benzophenonimid. p₂-Diamido-thiobenzophenon

p₂-Diamido-benzophenonimid wird, wenn es in feiner Verteilung in Wasser suspendiert ist, durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff als schwefelwasserstoffsaurer Salz zur Lösung gebracht und kann daraus durch Alkali wieder als Imidbase ausgefällt werden. Das Salz kann auch in Substanz isoliert werden, wenn man eine alkoholische Lösung des Imids, in die Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, verdunsten läßt, oder auch durch direktes Ausfällen mittels Schwefelwasserstoff aus einer Lösung des Imids in Benzol, bzw. aus der wegen der

geringen Lösungsfähigkeit des Benzols vorzuziehenden Mischung desselben mit Aceton. Das schwefelwasserstoffsäure Salz ist sehr labil und zerfällt leicht unter Bildung des entsprechenden Thioketons, was an der intensiven Rötung leicht erkannt werden kann. In einigen Lösungsmitteln, namentlich in Pyridin, erfolgt dieser Zerfall und die Bildung des Thioketons bereits bei Zimmertemperatur unmittelbar beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, während in Wasser und Alkohol das schwefelwasserstoffsäure Salz ziemlich beständig ist. Beim Erhitzen solcher Lösungen tritt aber auch hier leichter Zerfall ein und aus der sich schnell rötenden Lösung in Wasser scheiden sich schöne, intensiv rote Nadeln aus. Da erst durch erheblichen Überschuß von Ammoniak das schwefelwasserstoffsäure Salz des Imids zersetzt wird und umgekehrt das Imid Ammoniak aus seinen Salzen verdrängt, kann man auch direkt die Bildung des Thioketons durch Erhitzen des Imids mit einer wäßrigen Schwefelammoniumlösung erzielen. Das erhaltene Produkt, leuchtend rote, etwas gelbstichige Nadeln, kann aus Alkohol unverändert umkrystallisiert werden und zeigt immer eine sehr große Krystallisationstendenz, so daß man durchaus den Eindruck des Vorliegens einer einheitlichen Verbindung erhält. Verschiedene Präparate zeigten übereinstimmend den Schmelzpunkt 238° mit nur wenige Grad darunter beginnender Sinterung. Trotzdem zeigte der analytische Befund bei ihnen sehr erhebliche Schwankungen im Schwefelgehalt. Beim Zusammenkrystallisieren eines tiefstfarbigen Präparates, dessen Schwefelgehalt einem zu zwei Dritteln aus Thioketon entsprechenden Gemisch entspricht, mit dem entsprechenden Oxoketon entstand ein einheitliches Präparat, das sich nur durch die geringere Farbtiefe von jenem unterschied. Es liegt demnach bei diesen Verbindungen ein Fall ausgeprägtester Isomorphie vor. Bisher konnten denn auch nur solche isomorphe Mischungen von Thioketon und Oxoketon erhalten werden. Auch durch Zersetzung des schwefelwasserstoffsäuren Ketimids in anderen Lösungsmitteln als Wasser ist es noch nicht gelungen, ein einheitliches Thioketon zu erhalten. Trotzdem kann wohl angenommen werden, daß die Eigenschaften des reinen Thioketons sich nicht wesentlich von denen der bisher dargestellten Präparate unterscheiden werden.

Beim Erwärmen ihrer Lösung in Mineralsäure wird Diaminobenzophenon unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zurückgebildet, ebenso beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd. Das Thioketon zeigte keine erkennbare Neigung zur Bildung tieferfarbiger einsäuriger Salze. Die Farbe der Lösung in Eisessig ist gelbrot wie die in Alkohol, die in wäßrigen Mineralsäuren, soweit diese bei der relativ geringen Basizität überhaupt lösen, gelb bis farblos. Es gelang auch nicht, ein Jodmethylat darzustellen, noch auch mit Eisenchlorid ein Farbsalz darzustellen.

p₂-Diacetyldiamino-thiobenzophenon

Die Farbe des Thioketons schlägt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid um. Das Acetylderivat scheidet sich bei der Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schwefelhaltige, hellgrüne Krystalle vom Schmp. 237°. Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften mehr und reagiert nicht mit Methyljodid.

B. Verbindungen aus Dimethylaminobenzaldehyd und Aminen p-Dimethylaminobenzylidenanilin

Diese von Lewin und Sachs¹⁾ durch Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbade erhaltene Verbindung fällt in Form ihrer einsäurigen Salze unmittelbar und fast augenblicklich aus, wenn man eine Lösung des Aldehyds in verdünnter Säure mit Anilin versetzt oder umgekehrt zu der Lösung eines Anilinsalzes den Aldehyd bringt. Schwer löslich sind Perchlorat, Nitrat, Hydrojodid, Rhodanid, etwas leichter löslich das Hydrochlorid, leicht löslich Acetat und Sulfat. Die schwer löslichen Salze scheiden sich besonders bei Gegenwart von Salzen der entsprechenden Säure bei nicht zu starker Verdünnung annähernd quantitativ aus. Mäßiger aber die zur Bildung des einsäurigen Salzes erheblich übersteigender Zusatz freier Säure verhindert Bildung und Ausscheidung solcher Salze nicht, so daß man zu ihrer Darstellung nur die Lösungen der Komponenten in verdünnter Säure zu vereinigen braucht, um

¹⁾ A. a. O.

Farbige Salze der Di- u. Triphenylmethanreihe. II 47

ihre reichliche Bildung zu erzielen. Die einsäurigen Salze krystallisieren sämtlich in schön orangeroten Nadeln.

0,1162 g gaben 0,0614 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_2Cl$:
Cl 13,6

Gefunden:
13,1 %

Mit Natronlauge erhält man aus der wäßrigen Lösung dieser Salze ausschließlich die von Lewin und Sachs beschriebene freie Base. Erst nach dem Kochen der Salzlösung war auf Zugabe von Natronlauge im Filtrat der sich ausscheidenden Schiffschen Base Anilin durch Bildung von Benz-anilid spurenweise nachweisbar. Durch Erhitzen der Salze bei Gegenwart freier Mineralsäure wird dagegen die Schiffsche Base gespalten und man erhält mit Natronlauge den freien Aldehyd, während in der Mutterlauge das Anilin gelöst bleibt. Kontrollversuche, bei denen Aldehyd und Anilin in verdünnter wäßriger Lösung zusammengebracht wurden, zeigen, daß diese in freier Form sich nicht mit so großer Geschwindigkeit vereinigen, daß die Möglichkeit des Vorhandenseins größerer Mengen von Spaltungsprodukten in den zum Sieden erhitzten Lösungen bei Abwesenheit von freier Säure bestände. Dies geht auch daraus hervor, daß die Lösung des Hydrochlorids Kongopapier nicht bläut, während dies sowohl durch die des Aminoaldehyds wie des Anilins als Hydrochloriden geschieht.

Wie das mit Anilin erhaltene verhalten sich auch andere Kondensationsprodukte mit anderen aromatischen Aminen.

Jodmethylat des p-Dimethylamido-benzylidenanilins

Aus der Lösung des Dimethylamido-benzylidenanilins in Methyljodid scheiden sich alsbald orangerote Nadeln aus, die in Aussehen und Verhalten dem entsprechenden Hydrojodid vollkommen gleichen und sich als Anlagerungsprodukt eines Äquivalents Methyljodid an die Base erweisen.

0,1480 g gaben 0,0972 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{19}N_2J$:
J 34,67

Gefunden:
35,51 %

Die durch Natronlauge aus seiner wäßrigen Lösung ausfallende Verbindung erwies sich als Dimethylamidobenzylidenanilin vom Schmp. 100°. Nach dem Erhitzen der wäßrigen

Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde beim Alkalischemachen der freie Aldehyd erhalten. Aus dem Filtrat erhielt man mit Benzoylchlorid nur Benzanilid. Für die Anwesenheit von Methylanilin neben dem hierdurch nachgewiesenen Anilin waren keine Anzeichen vorhanden.

Da das aus Wasser umkrystallisierte Jodmethylat sich ganz wie das Hydrojodid verhielt, Analysenwerte keine hinreichende Beweiskraft für den bereits hierbei erfolgenden Ersatz der Methylgruppe durch Wasserstoff hatten, wurde das Filtrat des aus der wäßrigen Lösung sich ausscheidenden Produktes destilliert und die Anwesenheit von Methylalkohol nach der Methode von Peratoner und Tamburello¹⁾ durch die Farb-reaktion des nach dem Schütteln mit Platinschwarz und Luft gebildeten Formaldehyds mit Phloroglucin nachgewiesen.

Isomeres farbloses Jodmethylat des Dimethylamido-
benzylidenanilins und Jodmethylat des Dimethyl-
amidobenzaldehyds

Aus der Lösung des Dimethylamidobenzaldehyds in Methyljodid krystallisiert langsam ein Jodmethylat in Form farbloser flacher, anscheinend rechteckiger Krystalle. Dieses in Wasser ziemlich leicht lösliche Salz wurde hieraus umkrystallisiert. Schmp. 148—149°.

0,0880 g gaben 0,0710 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{14}NOJ$:

J 43,62

Gefunden:

43,61 %

Auf Zusatz wäßriger Anilinlösung zu der Lösung des genannten Jodmethylats in Wasser schied sich alsbald die schwer lösliche, ebenfalls farblose Benzylidenverbindung desselben aus. Sie schmilzt bei schnellem Erhitzen gegen 172—173°.

Dimethylamido-benzylidenmethylamin

Die Verbindung entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen des Aldehyds mit Methylamin. Für die Darstellung wurden 5 g Dimethylamidobenzaldehyd und 3 g Methylaminhydrochlorid in alkoholischer Lösung mit Natronlauge versetzt, das Reaktionsprodukt nach dem Eindampfen in Äther auf-

¹⁾ Gazz. chim. 36, I, 45 (1897).

Farbige Salze der Di- u. Triphenylmethanreihe. II 49

genommen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein bald krystallinisch erstarrendes Öl. Die Verbindung ist farblos, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schmp. 60°.

Zur Darstellung des Hydrochlorids wurde die Base in Chloroform gelöst und mit trockener Salzsäure das Hydrochlorid ausgefällt. Es wurde durch Lösen in wenig Alkohol und Wiederausfällen mit Äther in analysenreinen Zustand versetzt.

0,1048 g gaben 0,0748 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}N_2Cl$:
Cl 17,84

Gefunden:
17,69 %

Die in gelblichen Nadelchen erhaltene Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Lösung in Wasser zeigt bei Zimmertemperatur bereits nach einer Minute Trübung unter Ausscheidung des Aldehyds und ist nach einer Stunde vollständig unter Bildung des freien Aldehyds und von Methylaminhydrochlorid zerfallen. Sehr schnell erfolgt dieser Zerfall beim Erwärmen oder auf Zusatz von Säure. Gibt man zur Lösung des Hydrochlorids in wenig Wasser Perchloratlösung hinzu, so fällt ein schwer lösliches Perchlorat aus.

Jodmethylat des Dimethylamido-benzyliden-methylamins

Mit Jodmethyl setzt sich die Base mit großer Geschwindigkeit um und wird in wenig Minuten quantitativ als Jodmethylat ausgeschieden. Dieses ist wie das oben beschriebene Hydrochlorid des Dimethyl-benzyliden-methylamins eine hellgelbe Verbindung und verhält sich in jeder Beziehung wie dieses.

0,1680 g gaben 0,1366 g AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{17}N_2J$:
J 43,76

Gefunden:
43,95 %

C. Verbindungen aus Tetramethyl-diaminobenzophenon

Einsäuriges Perchlorat

10 g Michlersches Keton werden in der berechneten Menge 20 Prozent. Überchlorsäure (18,8 g) gelöst, die sich aus-

scheidenden gelben Krystalle aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Die Farbe der Lösung ist tiefgelb. Durch viel Wasser wird das Salz unter Ausscheidung des Ketons hydrolysiert.

0,0782 g gaben 0,1598 g CO_2 und 0,0417 g H_2O .

0,2370 g „ 15,5 ccm N bei 18° und 744 mm.

0,2352 g „ 0,1030 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$:		Gefunden:
C	55,3	55,7%
H	5,7	6,0 „
N	7,6	7,6 „
Cl	10,5	10,8 „

Zweisäuriges Perchlorat

Beim Lösen von 20 g Michlerschem Keton in warmer überschüssiger 20 prozent. Überchlorsäure (50 g) entstehen zwei Schichten, eine tiefer gefärbte schwerere und eine hellere leichtere. Aus dieser scheidet sich in der Kälte das zweisäurige Salz aus, aus jener das einsäurige. Um nur das zweisäurige Salz zu erhalten ist ein erheblicher Überschuß an Überchlorsäure nötig. Das in derben Krystallen ausfallende zweisäurige Salz kann aus Eisessig umkrystallisiert werden, man erhält farblose Krystallnadeln. In Essigsäureanhydrid löst sich das Salz mit blaßgelber Farbe.

0,0745 g gaben 0,1200 g CO_2 und 0,0331 g H_2O .

0,1636 g „ 8,9 ccm N bei 22° und 745 mm.

0,1988 g „ 0,1200 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{N}_2\text{Cl}_2$:		Gefunden:
C	43,6	43,6%
H	4,7	4,9 „
N	6,0	6,0 „
Cl	15,1	14,9 „

Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure konnten nur die zweisäurigen Salze als einheitliche Verbindungen erhalten werden, dagegen erhält man die einsäurigen bei Zugabe von Ferrocyanwasserstoffsäure oder Phosphorwolframsäure zu der alkoholischen Lösung als schwerlösliche Fällungen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das einsäurige Perchlorat des Michlerschen Ketons

Das gelbe Salz löst sich in heißem Essigsäureanhydrid mit blauvioletter Farbe, die beim Erkalten dunkelgrün wird,

durch Erhitzen aber beliebig oft wieder in die blauviolette zurückverwandelt werden kann. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich dunkelgrüne Krystalle aus. Es gelang nicht sie aus anderen Lösungsmitteln umzukristallisieren als aus Essigsäureanhydrid, worin sie sich in der Hitze blauviolett lösen. In andern Lösungsmitteln wird die grüne Verbindung unter Gelbfärbung zersetzt.

0,0930 g gaben 0,1899 g CO₂ und 0,0490 g H₂O.
 0,1808 g „ 11,6 ccm N₂ bei 18° und 745 mm.
 0,1968 g „ 0,0811 g AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_{36}H_{44}O_{11}N_4Cl_2 = C_{19}H_{23}O_6N_2Cl + C_{17}H_{21}O_5N_2Cl:$		
C	55,6	55,7%
H	5,7	5,9 „
N	7,2	7,3 „
Cl	9,2	9,5 „

Acetale des Michlerschen Ketons

Zu 10 g Keton in 120 ccm Benzol werden 6 g Thionylchlorid gegeben. Die Lösung färbt sich tiefblau und scheidet alsbald einen tiefblauen Körper aus, der anfangs leicht ölig ausfällt und an den Wandungen des Gefäßes festhaftet. Man gießt das überschüssige Benzol ab und verreibt zur Entfernung überschüssigen Thionylchlorids mehrmals mit kleinen Mengen Benzols, die ebenfalls abgegossen werden. Wegen seiner großen Veränderlichkeit empfiehlt es sich, das Keto-chlorid unmittelbar nach seiner Darstellung weiterzuverarbeiten.

Man trägt die Verbindung portionenweise in eine Natrium-methylatlösung aus 4 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol ein. Es ist wichtig, daß stets ein reichlicher Überschuß von Alkohol vorhanden ist, so daß nie die blaue Lösung des Keto-chlorids entsteht. Andernfalls erhält man neben dem Acetal das Keton, von dem sich jenes kaum oder nur unter größten Verlusten trennen läßt. Auf Zusatz von Wasser zur Lösung des Umsetzungsproduktes fällt dieses aus und wird aus reinem Methylalkohol umkristallisiert. Auch beim Umkristallisieren ist die enorme Empfindlichkeit solcher Acetale zu beachten. Man vermeide längeres Erhitzen und achte vor allem auf völlige Neutralität, da schon geringste, kaum nachweisbare Spuren von Säure genügen, um die Zersetzung zu bewirken.

Das Dimethylacetal krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmp. 130°.

0,0684 g gaben 0,1756 g CO₂ und 0,0523 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	72,5	72,4 %
H	8,3	8,5 „

Das analog dargestellte Diäthylacetal schmilzt bei 118°. Die Acetale sind in allen Lösungsmitteln des Ketons wesentlich leichter löslich als dieses.

Auf Zusatz von weniger als der äquivalenten Menge einer Mineralsäure zu der alkoholischen Lösung des Acetals entsteht intensiv karminrote Farbe, die aber nur kurzen Bestand hat und bald wieder verschwindet. Haltbarer ist die gleiche Farbe einer Lösung der Verbindung in kaltem Eisessig, die aber durch Erhitzen schnell zerstört wird. In Essigsäureanhydrid ist die rote Farbe auch in der Hitze ziemlich beständig.

Durch Zusatz von Anilinhydrochlorid wird die Lösung des Acetals in Alkohol orange gelb, auf Zusatz von Natronlauge fällt Phenylauraminbase vom Schmp. 170° aus.

Tetramethyldiaminodiphenyl-dicyanmethan

Die Darstellung dieser Verbindung entspricht der des Acetals bei Ersatz des Natriumacetals durch Natriumcyanid. Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 191°.

0,0740 g gaben 12,0 ccm N bei 22° und 732 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ N ₄ :		Gefunden:
N	18,40	18,08 %

Die Verbindung ist in Benzol leicht löslich, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in Äther fast unlöslich. Beim Erhitzen der Eisessiglösung färbt sich diese lebhaft grün, ebenso auch die alkoholische bei Gegenwart von Schwefelpulver, sowie namentlich auch im Sonnenlicht.

Diäthylmerkaptol des Michlerschen Ketons

Das nach obiger Vorschrift dargestellte Ketchlorid wird unmittelbar nach der Darstellung in eine Lösung etwa der gleichen Menge Natriumäthylmerkaptid in der sechsfachen Menge Aceton eingetragen. Es entsteht eine gelbe Lösung während Natriumchlorid sich ausscheidet. Sollte die Lösung

grünstichig werden, so muß sofort durch Eintragen weiteren Mercaptids für die vollständige Umsetzung des in diesem Falle noch vorhandenen Ketochlorids gesorgt werden. Durch reichliches Wasser wird das entstandene Mercaptol ausgefällt und unter gleichen Vorsichtsmaßregeln wie beim Acetal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 122°.

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man zu der Lösung des Anlagerungsproduktes von Äthyljodid an Tetramethyldiamino-thioketon in Aceton so lange Natriumäthylmercaptid zusetzt, bis die grüne Lösung rein gelb geworden ist und sodann in gleicher Weise wie oben aufarbeitet.

0,0166 g gaben 1,147 cem N bei 15,5° und 718 mm.

0,1962 g „ 0,2386 g BaSO₄.

0,2046 g „ 0,2470 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₁H₂₀N₂S₂:

N	7,5	7,7	— %
S	17,13	16,70	16,58 „

Gefunden:

Die Verbindung ist in Benzol leicht, in Alkohol mäßig, in Äther schwer löslich. Gegen das Licht ist sie sehr empfindlich und färbt sich besonders in feuchtem Zustand schnell grün. Ebenso wirkt auch Säure dann, wenn ein Überschuß von Mineralsäure vermieden wird unter Auftreten grüner Farbe. Eine Lösung in Eisessig wurde bis zum Auftreten maximaler Grünfärbung auf dem Wasserbade erhitzt. Sie blieb dann auch beim Verdünnen mit Wasser gelöst und ließ auf Zusatz von Ammoniumperchlorat grüne Nadeln ausfallen. Dieses Perchlorat verhält sich in allen Punkten gleich wie ein Perchlorat das aus der Lösung des Jodäthylats des oben genannten Thioketons erhalten wird. Durch stärkeres Erhitzen der grünen Lösungen werden diese zersetzt und mit Wasser wird Michlersches Keton ausgefällt.

Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylmerkapto-
äthoxy-methan

Gemischtes Mercaptol-acetal des Michlerschen Ketons

Die Verbindung entsteht beim Eintragen des Jodäthylats des Thioketons in eine absolut alkoholische Lösung überschüssigen Natriumäthylats. Da diese Verbindung sich durch ganz besonders große Empfindlichkeit auszeichnet, ist hier

ganz besonders große Sorgfalt und das Beachten der für die Acetale angegebenen Vorsichtsmaßregeln notwendig, da andernfalls das Reaktionsprodukt stets durch gleichzeitig entstehendes Michlersches Keton verunreinigt wird, die sich in ihrer Krystallform (Blättchen) von ihm deutlich unterscheiden. Man erhält die Verbindung aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 130° die sich am Licht wie das Mercaptol leicht grün färben.

Gegen Säuren zeigt die Verbindung die gleichen Eigenschaften wie das Acetal, nämlich intensive aber leicht zerstörbare karminrote Färbung, daneben wie beim Mercaptol Auftreten des Mercaptangeruchs. Nach dem Verschwinden der roten Farbe zeigt schwache Grünfärbung die Bildung einer geringen Menge des beständigeren Mercaptofarbsalzes an.

Tetramethyldiamidodiphenyl-äthylmercaptocyan-methan

Leukocyanid des Äthylmercaptofarbsalzes aus
Tetramethyldiamido-thiobenzophenon oder Äthylthiocarbinolbase des Tetramethyl-diamido-diphenylcyan-carboniumfarbsalzes

Die Verbindung wurde auf zwei Wegen erhalten.

Nach dem einen Verfahren versetzt man eine am besten wäbrig-alkoholische Lösung des Anlagerungsproduktes von Äthyljodid an Tetramethyl-p₂-diamido-thiobenzophenon tropfenweise mit überschüssiger Natriumcyanidlösung fällt vollends mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um.

Nach dem zweiten Verfahren wird das nach Albrecht aus dem Leukocyanid des Auramins erhaltene Farbsalz in acetonischer Lösung mit Natriumäthylmerkaptid bis zum Verschwinden der grünen Farbe versetzt und das Reaktionsprodukt ebenso aufgearbeitet.

Man erhält die gleichen gelben Krystalle vom Schmp. 158°.

0,1210 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 741 mm.

0,1633 g „ 0,1106 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₀H₂₅N₃S:

N	12,40
S	9,45

Gefunden:

12,68 %
9,30 „

Durch Säuren wird die Verbindung unter Freiwerden von Mercaptan in das Albrechtsche Cyanofarbsalz übergeführt. Um dieses schnell zu isolieren erhitzt man mit wenig Eisessig verdünnt mit Wasser und fällt durch Zutropfen von Chlorzinksalzsäure oder Überchlorsäure das grüne Farbsalz in Nadelchen aus.

Farbstoff aus Tetramethyl-p₂-diamidothiobenzophenon

Das hierfür wie auch für die Darstellung des Jodäthylats benutzte Thioketon wurde in sehr bequemer und glatter Weise über das Ketchlorid des Michlerschen Ketons bei dessen Behandlung mit Natriumsulfid erhalten.

Wenn man zu der essigsäuren Lösung des Thioketons ein Oxydationsmittel hinzufügt, so beobachtet man Farbstoffbildung. Das Chlorid dieses Farbstoffes ist in Alkohol nahezu unlöslich und fällt aus, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Thioketons eine solche von Eisenchlorid hinzufügt. Man kann zweckmäßigerweise wegen der größeren Löslichkeit des Thioketons in Benzol eine benzolische Lösung zu alkoholischer Eisenchloridlösung zutropfen lassen. Man erhält das Farbstoffchlorid als feinkörnigen, fast schwarz erscheinenden Niederschlag, der sich in Wasser leicht mit intensiv blauvioletter Farbe löst. Aus seiner wäßrigen Lösung läßt er sich ausfällen oder als das schwer lösliche Perchlorat durch Zutropfen von Überchlorsäure in mikroskopischen Kryställchen ausfallen. In Form des Perchlorats wurde die Verbindung analysiert.

0,0435 g gaben 0,0869 g CO₂ und 0,0210 g H₂O.

0,1342 g „ 0,0524 g AgCl.

0,1376 g „ 0,0880 g BaSO₄.

Berechnet für C₂₄H₄₀O₈N₄S₂Cl₂:

	Berechnet	Gefunden:
C	53,17	54,48 %
H	5,25	5,40 „
Cl	9,24	9,66 „
S	8,36	8,29 „

Durch überschüssige Mineralsäure wird die Lösung des Farbsalzes fuchsinrot, beim Abstumpfen der Säure wieder violettblau. Die wäßrige Lösung des Farbsalzes ist wenig beständig und scheidet nach kurzer Zeit Michler-Keton aus; nach einigen Stunden ist meistens Entfärbung eingetreten. Alkalien und Ammoniak wirken unter Entfärbung zersetzend.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie
der Universität Erlangen

Zur Darstellung des Acetessiganilids¹⁾

Von

Heinrich Pfeiffer

(Eingegangen am 29. Juli 1926)

Bei weiteren Versuchen, die Ausbeute an Acetessiganilid zu erhöhen, gelang es mir, durch Anwendung eines großen Überschusses von Anilin und Entfernung des bei der Reaktion abgespaltenen Alkohols die Ausbeute von 50% auf 75—80% der Theorie zu steigern.

Folgende Versuchsbedingungen erwiesen sich als die geeignetsten:

20,0 g Acetessigester und 80,0 g Anilin, beide Komponenten frisch fraktioniert, werden im Fraktionierkolben über freier Flamme möglichst schnell auf 158—160° erhitzt, wobei man gleichzeitig den Alkohol abdestilliert. Alsdann spült man den Kolbeninhalt mit viel heißem Wasser in einen Rundkolben und treibt das überschüssige Anilin durch Wasserdampf ab. Von dem in geringer Menge entstandenen, wasserunlöslichen Diphenylharnstoff filtriert man heiß ab und stellt in Eis, worin die Lösung alsbald zu einer weißen, blätterig-krystallinischen Masse erstarrt. Aus den Mutterlaugen kann man durch wiederholtes Einengen und jeweiliges Einstellen in Eis den letzten Rest an Acetessiganilid herausholen.

Das vollkommen trockene, analysenreine Produkt zeigte den Schmp. 85/86° und betrug 20—21 g = 74—77% der Theorie.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 240 (1926).

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-
Laboratorium zu Leipzig

Berichtigungen
zu G. Hellers angeblichen Isomeren in der Isatinreihe
und zur sogen. Strukturassoziation

Von

A. Hantzsch

(Eingegangen am 15. Juli 1926)

Die unter dem Titel „neue Isomeren in der Isatinreihe“ von G. Heller mit G. Fuchs¹⁾ und mit H. Lauth²⁾ veröffentlichten Arbeiten sind in verschiedenen Punkten zu berichtigen. Zunächst sind die daselbst behandelten Stoffe, das α - und β -Isatol, da sie nach seinen Molekulargewichtsbestimmungen in allen Medien konstant trimolar sind, wie ich wiederholt betont habe, echte Polymere, also gar keine Isomeren des Isatins. Dadurch, daß G. Heller nach obigem Titel daran festhält, daß es „neue“ und hiernach auch „alte“ Isomere des Isatins geben solle, setzt er sich in Widerspruch zu dem allgemein anerkannten Grundsatz, daß Stoffe, die konstant bleibende Molekulargewichte haben, z. B. die Paraldehyde, nicht trimolar assoziiert, sondern Polymere sind. Zu betonen ist ferner, daß auch andere Isomeren in der Isatinreihe nicht bestehen; denn G. Hellers angebliche vier Isomere des Dimethylisatins sind nach Dr. W. Meyer und mir entweder dimolare Isatoide oder, als Umwandlungsprodukt derselben, auch nicht monomolare Isomere, oder endlich unreine Stoffe gewesen. Dies haben G. Heller und H. Lauth in ihrer oben zitierten Abhandlung nach 3 Jahren selbst bestätigt. Sie übernehmen auch für das sogen. Dimethylisatin II unsere Formel

¹⁾ Dies. Journ. [2] 110, 283 (1926).

²⁾ Ebenda 112, 331 (1926).

als Tetramethylisatoid. Daß sie für G. Hellers sog. Dimethylisatin III „die Existenz aufrecht erhalten“ und ich dieselbe „verneint“ haben soll, ist aber dahin zu berichtigen, daß wir nur die Existenz dieses Stoffes als eines monomolaren Isomeren des Isatins als irrig erwiesen haben. Dasselbe gilt für das sog. Dimethylisatin IV, da wir nachgewiesen haben, daß dieser Stoff aus der eben erwähnten Verbindung unter Gewichtsverlust entsteht, also schon deshalb kein Isomeres des Isatins sein kann. Daß dieser Gewichtsverlust nicht, entsprechend unserer einfachsten Annahme, durch Verlust von Wasser, sondern nach G. Heller und H. Lauth unter Austritt von Kohlendioxyd erfolgt (übrigens aber zu keiner reinen Substanz führt) ist für die Isomeriefrage belanglos.

Zu der oben erstgenannten Arbeit von G. Heller und G. Fuchs ist folgendes zu berichtigen: Danach sei das von Dr. Riegerl und mir bei der Reaktion von Benzoylchlorid aus Isatinsilber entstehende dimolare Isatoid wegen seines geringen Krystallisationsvermögens und unscharfen Schmelzpunktes als „unreine Substanz“ gekennzeichnet. Diese Anzweifelungen, für die kein Beweis erbracht wird, sind zurückzuweisen. Dieser Stoff ist solange gereinigt worden, bis sein Verhalten beim Erhitzen unverändert bleibt; er schmilzt, wie wir ausdrücklich betont haben, nur deshalb nicht scharf, weil er sich schon vor der Verflüssigung zu zersetzen beginnt, und deshalb bei sehr langsamen Erhitzen schon bei 178°, bei raschem Erhitzen erst bei 182° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmilzt — sich also ebenso wie fast alle nicht unzersetzt schmelzenden Stoffe verhält. So darf man mit mehr Recht das von G. Heller erhaltene N-Benzoylisatin als unrein bezeichnen, weil es nach der Literaturangabe bei 206° bzw. 207—209°, dagegen nach G. Heller schon zwischen 203—206°, also besonders unscharf, schmilzt. Nach G. Heller sei ferner „für die Bezeichnung Isatoid außer der angegebenen Bimolarität nicht die geringste Berechtigung vorhanden, da keine Vergleichspunkte mit dem Methylisatoid gefunden worden sind“. Diese Behauptung zeigt nur, daß ihr Autor von dem ausdrücklich hervorgehobenen Nachweis, daß Isatoid und Methylisatoid hinsichtlich ihrer charakteristischsten Eigentümlichkeit übereinstimmen, keine Kenntnis genommen hat. Denn sowohl

das Isatoid als auch das Methylisatoid bilden, wie wir gefunden haben, Silbersalze, die im Gegensatz zu allen anderen normalen Silbersalzen, und besonders auch der Isatine, sich in Alkalien unzersetzt lösen und erst beim Erhitzen Silberoxyd abscheiden. Da hiernach beide Stoffe einander nächstverwandt sind, ist also das „Isatoid“ mit Recht als solches bezeichnet worden.¹⁾ Die weiteren Ausführungen, daß dieser Stoff „wegen seiner Uneinheitlichkeit keine weitere Diskussion beanspruchen kann“, sind also ebenfalls unbegründet. Aber auch die ersten Sätze dieser Abhandlung sind mindestens irreführend, daß es „nach Auffindung der Rastschen Molekulargewichtsbestimmungsmethode angezeigt war, die früher von G. Heller und Fritz Baumgarten dargestellten isomeren Dimethylisatine von neuem zu untersuchen“ und daß ich ihm darin „zuvorgekommen“ sei. Denn Dr. W. Meyer und ich haben diese angeblichen Isomeren deshalb nachgeprüft, weil die diesen Isomeren zuerteilten Strukturformeln G. Hellers mit deren Verhalten unvereinbar waren. Erst 3 Jahre später hat G. Heller laut obiger Publikation diese Versuche „nachgearbeitet“ und nur die Nichtexistenz der Isomerie bestätigen können.

Aber auch Molekulargewichtsbestimmungen in Campher haben G. Heller durch unrichtige Ausführung zu unrichtigen Schlüssen und zu dem unhaltbaren Begriff einer von der gewöhnlichen Assoziation verschiedenen „Struktur-Assoziation“ geführt, wonach sogar das stets trimolare Isatol ein monomolares Isomere des Isatins sein sollte. Diese Annahme glaubte ihr Autor dadurch begründet zu haben, daß gewisse Stoffe in Lösung je nach den Versuchsbedingungen sowohl dimolar, als auch, und zwar gerade in Campher, trimolar auftreten sollen. Vor allem sollten das sog. γ -Oxyindazol und das γ -Oxychinaldin eine solche Sonderstellung einnehmen. Allein das sog. γ -Oxyindazol ist nach den Bestimmungen von Dr. W. Meyer in Campher nicht trimolar, sondern auch dimolar. Aber obgleich diese Daten bereits publiziert

¹⁾ Daß das aus den Reaktionsprodukten von Benzoylchlorid und Isatinsilber von uns isolierte Silbersalz nicht völlig rein erhalten werden konnte, weil es sich beim Umkrystallisieren zersetzt, kommt hierfür gar nicht in Betracht.

sind¹⁾, muß hierauf doch deshalb nochmals eingegangen werden, weil G. Heller diese Bestimmungen in der Dissertation eines seiner Doktoranden nicht als beweiskräftig ansieht und an der trimolaren Assoziation des γ -Oxindazols festhalten will.

Demgegenüber seien unseren beiden früheren noch die von fünf verschiedenen Doktoranden mit diesem ihnen unbekanntem Stoff ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen angefügt.

0,0042 g Substanz in	0,0663 g Campher	Δ 10,8°	M.-G. 254
0,0084 g	„ 0,2010 g	Δ 5,8°	„ 288
0,0081 g	„ 0,1724 g	Δ 2,5°	„ 287
0,0153 g	„ 0,1557 g	Δ 14,2°	„ 277
0,0105 g	„ 0,1345 g	Δ 11,0°	„ 284
0,0114 g	„ 0,1635 g	Δ 11,0°	„ 254
0,0126 g	„ 0,1560 g	Δ 13,0°	„ 248
0,0121 g	„ 0,1848 g	Δ 11,0°	„ 237
0,0114 g	„ 0,1635 g	Δ 11,5°	„ 243
0,0126 g	„ 0,1560 g	Δ 12,5°	„ 259

Mittelwert der gefundenen Molekulargewichte 266.

Ber. für $(C_8H_5ON_2)_2$ 268; für $(C_8H_5ON)_3$ 402.

G. Heller hat daraufhin außer seinen beiden früheren Bestimmungen nur noch zwei neue ausführen lassen, die die nicht einmal untereinander stimmenden Werte 344 und 436 ergaben. Diese großen Differenzen sollen nach G. Hellers Mitteilung von der leichten Sublimation des Camphers, also von einer großen Fehlerquelle derselben Methode herrühren, die von G. Heller als besonders geeignet bezeichnet und zur Korrektur der „verschiedenen elementaren Fehler seines früheren Mitarbeiters“ bei den Molekulargewichtsbestimmungen der angeblich isomeren Isatine benutzt worden ist. Tatsächlich hat aber Rast selbst angegeben, wie dieser „Flüchtigkeitsfehler“ praktisch vermieden werden kann. Diese beiden hier nach wertlosen Bestimmungen hat G. Heller aber nicht durch neue berichtet, sondern erklärt, weitere Versuche wegen Zeitmangels nicht ausführen zu können, obgleich eine solche Bestimmung nur etwa zwei Stunden beansprucht.

Nach Feststellung dieses Sachverhaltes wird wohl jeder Unbeteiligte das sog. γ -Oxyindazol für konstant dimolar, und

¹⁾ Ber. 58, 680 (1925).

die Bestimmungen, wonach es in Campher konstant trimolar sei, für unrichtig erachten.

γ -Oxychinaldin soll sich nach G. Heller in Campher insofern etwas anders verhalten, als es zwar darin auch trimolar gelöst sei, aber bei großer Menge des Camphers, also in verdünnter Lösung beginnen soll, dimolar zu dissoziieren. Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber gerade umgekehrt, weil G. Heller unter Nichtbeachtung der Grundgesetze der Lösungstheorie, mit Willy Köhler¹⁾ für den angeblichen Nachweis der „trimolaren Assoziation“ so konzentrierte Lösungen verwandt hat, daß in solchen, wie bekannt, auch Essigsäure in Benzol nicht dimolar ist, sondern, unter Voraussetzung der Gültigkeit der Lösungsgesetze, gleichfalls „trimolar assoziiert“ erscheint.

So ist also, wie die Nachprüfung der Bestimmungen von G. Heller und W. Köhler durch Dr. W. Meyer bestätigt, γ -Oxychinaldin in verdünnten Campherlösungen dimolar (ber. 318, gef. von G. Heller 328; von Dr. W. Meyer 328 und 342; von Dr. F. Timm 332), scheint aber je mehr die Menge des Camphers sinkt, um so höher und beim Verhältnis von etwa 1:6 trimolar assoziiert zu sein, wie die folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

γ -Oxychinaldin Molekulargewicht ber. dimolar 318; trimolar 477.

	Substanz	Campher	Gewichts- verhältnis	Δ	Mol.-Gew.
G. Heller	0,0044	0,0775	1:17,6	7,0°	328
	0,0166	0,1050	1:6,3	13,5°	468
W. Meyer	0,0115	0,1198	1:10,4	11,1°	346
	0,0103	0,0886	1:8,6	12,3°	378
	0,0106	0,0682	1:6,4	14,1°	441

Hiernach liegen die Verhältnisse also gerade umgekehrt, als G. Heller angenommen hat; denn seine Zahlen sind dahin umzudeuten, daß γ -Oxychinaldin in allen kryoskopisch normalen, d. i. verdünnten Lösungen dimolar ist und nur in konzentrierten Lösungen höher assoziiert erscheint.

Endlich sind auch, um den Einwand auszuschließen, daß das dimolare Oxychinaldin wegen seines hohen Molekular-

¹⁾ Ber. 56, 1595 (1923).

62 A. Hantzsch: Isomerien in der Isatinreihe

gewichts sich kryoskopisch besonders anomal verhalten könnte, Bestimmungen an Lösungen von Tribromphenol von annähernd gleicher bzw. gleich stark steigender Konzentration ausgeführt worden, dessen Molekulargewicht sogar noch etwas größer ist, als das des dimolaren Oxychinaldins.

Tribromphenol Molekulargewicht 331.

	Substanz	Campher	Gewichts- verhältnis	Δ	Mol.-Gew.
W. Meyer	0,0191	0,2406	1 : 12,6	9,7°	327
	0,0207	0,1763	1 : 8,5	12,6°	372
	0,0346	0,2096	1 : 6,1	14,6°	452

Hiernach verhalten sich also chemisch so verschiedene Hydroxylverbindungen wie Essigsäure, γ -Oxychinaldin und Tribromphenol, die auch monomolar sehr verschieden große Molekulargewichte (60, 138 und 331) besitzen, bei Zunahme der Konzentrationen ihrer Campherlösungen völlig gleichartig: ihr Assoziationsgrad steigt gleichartig mit steigender Konzentration. Die angebliche von der gewöhnlichen Assoziation verschiedene „Strukturassoziation“ G. Hellers existiert also bestimmt nicht.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig

Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe

Von

Ernst Deussen

2. A b h a n d l u n g

(Eingegangen am 2. Juli 1926)

In meiner 1. Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾ hatte ich u. a. über die Hydrierung des γ -Caryophyllens zu einem γ -Dihydrocaryophyllen, über die Umsetzung des blauen β -Caryophyllennitrosits mit Kali in verschiedenen organischen Lösungsmitteln berichtet. Die aus dem β -Nitrosit entstehenden Alkoxy-nitrosoverbindungen wurden auf ihr optisches Verhalten untersucht; Regelmäßigkeiten in dem Drehungsvermögen konnten, abgesehen von der Drehungsrichtung, die sich gleichblieb, nicht festgestellt werden; nur das eine zeigte sich, daß für die Größe des Drehungsvermögens die Konstitution der Alkoxygruppe eine Rolle spielt, wie das auch schon die Arbeiten von Rupe u. a. ergeben haben. Aus dem β -Caryophyllennitrosit waren durch Anlagerung von Brom bzw. Jod schön krystallisierende, gefärbte Körper erhalten worden. Da in das Molekül nur 1 Atom Halogen eintrat, so nahm ich an, daß sich durch eine sekundäre Reaktion mit dem Lösungsmittel Chloroform das Halogen als Halogenwasserstoff an die noch vorhandene Doppelbindung angelagert haben könnte. Später habe ich noch eine kurze Notiz über die Anlagerung von Mercuriacetat an Caryophyllen und die Dehydrierung dieses Kohlenwasserstoffes mit Schwefel nach dem von Ruzicka angegebenen Verfahren²⁾ in der Zeitschrift für angewandte Chemie³⁾ veröffentlicht.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 318 (1914).

²⁾ Helv. Chim. Acta 4, 505.

³⁾ 36, 348 (1923).

In einer Zusammenstellung neuer Arbeiten über Sesquiterpene und Diterpene geht Klingemann¹⁾ kurz auf die geschichtliche Entwicklung der Sesquiterpenforschung ein. Die Darstellung dieser Entwicklung schließt sich im wesentlichen an die von Ruzicka²⁾ gegebene an. Da sie in einem wichtigen Punkte unvollständig ist, sehe ich mich aus Gründen der Objektivität veranlaßt, darauf in Kürze hinzuweisen. Ebenso wie Wallach bei den Monoterpenen zuerst Ordnung in die vielen isomeren Kohlenwasserstoffe u. a. gebracht hat, gelang es O. Schreiner und E. Kremers, durch Darstellung charakteristischer Additionsverbindungen die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe in ein System zu bringen, das noch heute gültig ist, aber in Vergessenheit geraten zu sein scheint. Die Untersuchungen dieser beiden Forscher sind in den amerikanischen Zeitschriften *Pharmaceutical Archives* und *Pharm. Review* von 1898—1904 veröffentlicht und 1904 von O. Schreiner in Form einer Monographie zusammengefaßt worden: *The Sesquiterpenes*, Milwaukee 1904. Die Sesquiterpene teilt er auf S. 17 u. ff. seiner Monographie nach der Anzahl der im Molekül vorhandenen Doppelbindungen in 5 Gruppen; diese Einteilung findet sich übrigens schon 1901 in einer Arbeit.³⁾ Von der einen Gruppe, der tetracyclischen, sind keine Vertreter bekannt, die vier anderen sind gekürzt in folgender Tabelle zusammengestellt und zum Vergleiche die von Ruzicka und Klingemann.⁴⁾

Schreiner und Kremers

Gruppe	Doppelbindung	d	Mol.-Refr.	
			gef.	ber.
tricyclisch	1	0,930—0,939	64,02—64,77	64,45
bicyclisch	2	0,898—0,918	65,82—66,93	66,15
monocyclisch	3	0,873—0,891	67,35—67,87	67,86
kettenförmig	4	0,864	71,43	69,57

Ruzicka und Klingemann

Gruppe	Doppelbindung	d	n _D
tricyclisch	1	etwa 0,935—0,91	1,50—1,49
bicyclisch	2	„ 0,92 —0,90	1,51—1,50
monocyclisch	3	„ 0,873	1,49
aliphatisch	4	„ 0,84	1,53

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 36, 317 (1923).

²⁾ Helv. Chim. Acta 5, 345 (1922).

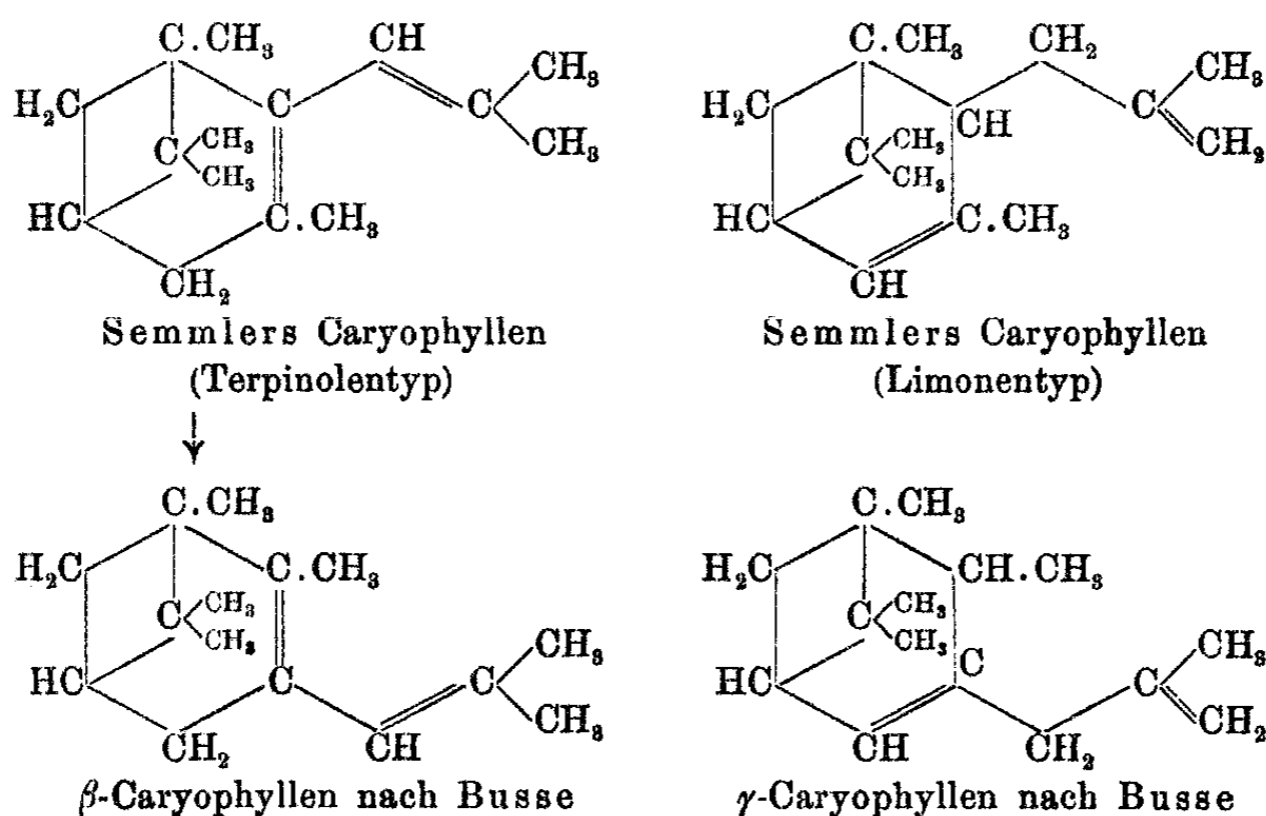
³⁾ Vgl. Chem. Zentralbl. 1901, II, 1225; Schimmels Ber. 1902—1904.

⁴⁾ Helv. Chim. Acta 5, 345 (1922); Z. f. angew. Chem. 36, 317 (1923).

Als 1892 Wallach die Sesquiterpene in solche mit ein und zwei Doppelbindungen einteilte, waren nur zwei Kohlenwasserstoffe bekannt, von denen der eine, das Caryophyllen, noch recht unvollkommen charakterisiert war. Aus der obigen Tabelle von Schreiner und Ruzicka sieht man zur Genüge, welche Erfolge in der Erforschung der Sesquiterpene Schreiner für sich zu buchen hat.

Theoretischer Teil

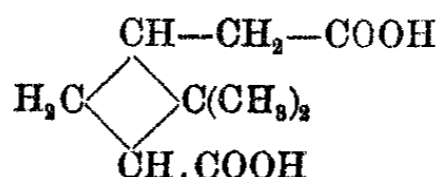
Die für die beiden optisch aktiven Caryophyllene von Semmler aufgestellten Formeln wurden von Busse auf Grund der Isoprenverknüpfung nach Ruzicka abgeändert in die folgenden:



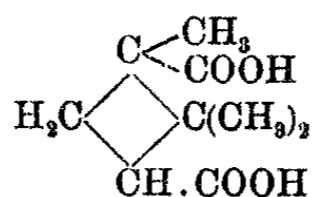
Die wesentlichsten experimentellen Daten, auf Grund deren Semmler zur Aufstellung der beiden Caryophyllenformeln gekommen ist, sind folgende. Als sicher konnte angenommen werden, daß α -, β - und γ -Caryophyllen dem Zweiringsystem angehören, ebenso daß im β - wie im γ -Caryophyllen zwei Doppelbindungen vorhanden sind. Bei der Oxydation ist u. a.

¹⁾ Arb. d. wissensch. chem-pharm. Inst. Moskau 1924, Heft 10, 77; Schimmels Ber. 1925, 184. Die Einsichtnahme in die Originalarbeit verdanken wir dem Entgegenkommen der Herren Schimmel & Co.

die as. Dimethylbernsteinsäure aufgefunden worden, woraus hervorgeht, daß im Molekül ein dimethyliertes C-Atom vorhanden sein muß. Daß Semmler einen Vierring annimmt, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß er unter den Abbauprodukten eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ fand, welche Beziehungen zu der bekannten Pinsäure $C_9H_{14}O_4$ aufwies, der folgende Konstitution zukommt:



Die Pinsäure ist isomer mit der aus Caryophyllen abgeschiedenen Säure; Semmler nannte sie Caryophyllensäure und schreibt ihr folgende Konstitution zu:

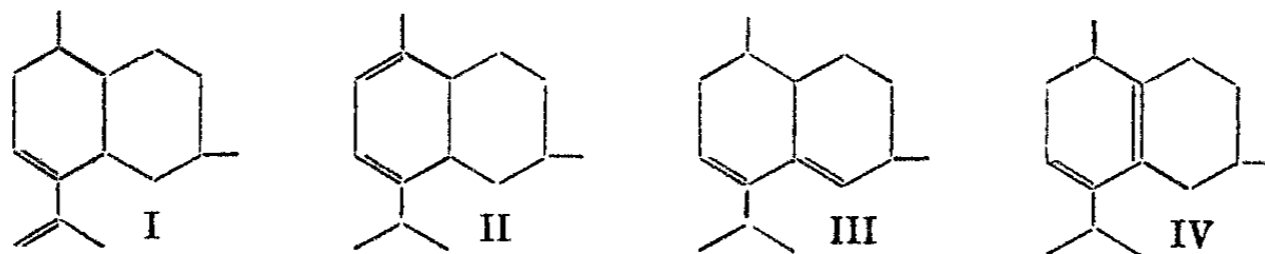


Auf Grund dieser und anderer Oxydationsprodukte stellte Semmler die oben angegebenen Formeln für die optisch aktiven Caryophyllene auf; er läßt es aber unentschieden, welche der beiden Formeln dem β - und welche dem γ -Kohlenwasserstoffe zukommt.

Nun enthält das Terpinolen eine tertiär-tertiäre Doppelbindung, worauf die Bildung des blaugefärbten Nitrosochlorids zurückgeführt wird; mit einem gewissen Rechte konnte ich annehmen, daß Semmlers Caryophyllenformel mit dem Terpinolentyp dem β -Caryophyllen, das ein blaugefärbtes Nitrosit gibt, zukommen müsse, dagegen die Formel mit dem Limonentyp dem γ -Caryophyllen. Von diesen beiden Kohlenwasserstoffen konnte ich zusammen mit K. Meyer¹⁾ nachweisen, daß sie identische Dihydrochloride liefern, was durch die obigen Semmlerschen Formeln auch zum Ausdruck kommt. Eine Regenerierung des Kohlenwasserstoffs aus dem Dihydrochlorid in reiner Form ist bis jetzt noch nicht gelungen — schwerlich dürfte der β -Kohlenwasserstoff hierbei entstehen. Die Tatsache, daß aus α, β -Caryophyllen bei der Hydrierung mit Palladium

¹⁾ Ann. Chem. 388, 154 (1912).

nach Paal ein Dihydrocaryophyllen¹⁾, dagegen mit Platinmohr ein Tetrahydrocaryophyllen²⁾ entsteht, ließ mich vermuten, daß die Natur der beiden Doppelbindungen im Molekül verschieden sein müsse; das γ -Caryophyllen nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nur 2 At. H auf.³⁾ Die Molekularrefraktion der beiden Dihydrocaryophyllene zeigt, daß diese noch eine Doppelbindung besitzen müssen. Im blauen β -Caryophyllennitrosit wurde das Vorhandensein einer Äthylenbindung dadurch nachgewiesen, daß es noch 1 Mol. Salzsäure aufnimmt und in das gleichfalls blaugefärbte Hydrochlornitrosit übergeht.⁴⁾ Da während der HCl-Anlagerung bei Temperaturen unter 0° gearbeitet und auch der Zutritt von Feuchtigkeit ausgeschlossen wurde, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß sich die Salzsäure an die noch freie Doppelbindung angelagert hat, ohne die Brückenbindung in dem Ringe, wie wir sie auch beim Pinen finden, zu beeinflussen. Nach der Semmlerschen Formulierung ist die Lage der beiden Doppelbindungen im β - und γ -Caryophyllen so, daß im β -Kohlenwasserstoffe eine konjugierte Doppelbindung vorliegt, im γ -Kohlenwasserstoffe dagegen nicht. Nun hat Semmler angegeben⁵⁾, daß Caryophyllen (also α , β -Caryophyllen) durch metallisches Natrium und Alkohol nicht reduziert wird — trotz konjugierter Doppelbindung. Um die Lage der beiden Doppelbindungen im Cadinen zu bestimmen, diskutiert Ruzicka⁶⁾ folgende vier Fälle:



Ruzicka folgert so: Da sich Cadinen durch Natrium + Amylalkohol nicht hydrieren läßt, sind die Formeln I—III aus-

¹⁾ Deussen-Vielitz, Ann. Chem. 388, 156 (1912).

²⁾ Semmler-Mayer, Ber. 45, 1393 (1912).

³⁾ D.-Meyer, dies. Journ. [2] 90, 324 (1914).

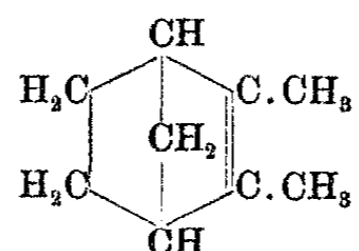
⁴⁾ D.-Vielitz, Ann. Chem. 388, 159 (1912); dies. Journ. [2] 90, 326 (1914).

⁵⁾ Ber. 36, 1037 (1903).

⁶⁾ Helv. Chim. Acta 7, 84 (1924).

zuschließen; ob IV hydrierbar ist, darüber fehlt noch die Erfahrung. Wenn nun β -Caryophyllen durch Na + Alkohol nicht reduzierbar ist, so sind dafür zwei Fälle denkbar: entweder beruht dies auf sterischer Behinderung oder die Doppelbindungen befinden sich nicht in konjugierter Stellung, d. h. die Doppelbindungen müssen anders gelagert sein.

Bei den folgenden Arbeiten versuchten wir, das chemische Verhalten der Doppelbindungen im Caryophyllenmolekül nach den verschiedensten Richtungen hin zu prüfen; aus diesem Grunde wurde auch das Santen als Vergleichskohlenwasserstoff herangezogen, dem folgende Konstitution zukommt:



Im Santen ist also eine tertiär-tertiäre Doppelbindung vorhanden, wie im β -Caryophyllen nach der Semmlerschen Formulierung.

Es lag nahe, die Dehydrierung des Caryophyllens mit Schwefel, wie sie Ruzicka mit Erfolg bei bicyclischen Sesquiterpenverbindungen durchgeführt hat, vorzunehmen. Es wurden hierbei in wenig guter Ausbeute Kohlenwasserstoffe erhalten, die aus $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ bestanden und nicht näher zu charakterisieren waren.¹⁾ Dies Ergebnis ist eine Stütze für die Semmlersche Formulierung des Caryophyllenmoleküls. Die Hydrierungsversuche von Caryophyllen mittels Katalysatoren wurden mit Abänderungen wiederholt. Es zeigte sich, daß α, β -Caryophyllen, wenn es mit Wasserstoff und Palladium nach Paal behandelt wurde, nicht mehr als die für 2 At. berechnete Menge Wasserstoff aufnimmt; benutzt man Nickel als Katalysator und Eisessig als Lösungsmittel, so findet ein Übergang von $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ in $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ statt, wenn bei Temperaturen von 110—120° gearbeitet wird, aber auch nur dann, wenn die Hydrierung auf eine Dauer von 20 Stunden ausgedehnt wurde. Wie früher angegeben²⁾, läßt sich auch

¹⁾ Ober, Inaug.-Diss. Leipzig 1923; Z. f. angew. Chem. 36, 349 (1923).

²⁾ Dies. Journ. [2] 90, 324 (1914).

γ -Caryophyllen zu einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ unter Anwendung von Pd hydrieren. Alle beide aus α , β - und γ -Caryophyllen gewonnene Hydrierungsprodukte entfärbten Bromlösung und besaßen ein annähernd gleiches Drehungsvermögen: $\alpha = -25^\circ$ für den hydrierten α , β -Kohlenwasserstoff und -29° für das γ -Dihydrocaryophyllen. Die Frage, wieviel Atome Brom Caryophyllen aufzunehmen befähigt ist, war von Schreiner und Kremers in dem Sinne entschieden worden, daß 4 At. Br addiert würden¹⁾ — in Übereinstimmung mit der Theorie. Unsere Bromierungsversuche, die mit α , β - und γ -Caryophyllen in trockenem, gereinigtem Petroläther ausgeführt wurden²⁾, ergaben, daß 2 At. Br glatt aufgenommen werden, während 2 weitere Atome sich langsam und nur unter Entwicklung von HBr anlagern. Dies kann als ein weiterer Beweis für die verschiedene Natur der beiden Doppelbindungen gelten.³⁾ Nach der Semmlerschen Formulierung für β - und γ -Caryophyllen besteht die aliphatische Seitenkette in dem einen Falle aus einer substituierten Propenylgruppe, in dem anderen aus einer substituierten Allylgruppe. Nach Balbiano reagieren Verbindungen, die eine Allylgruppe besitzen, mit Mercuriacetat unter Bildung von Mercuriacetatadditionsprodukten (z. B. Safrol), dagegen liefern solche mit einer Propenylgruppe wie Isosafrol hierbei ein Glykol; im letzteren Fall tritt die oxydierende Wirkung des Mercuriacetates zutage. Wir erhielten aus α , β - und γ -Caryophyllen mit Mercuriacetat in wäßriger Lösung und bei Temperaturen unter $0^\circ C$ Quecksilberadditionsverbindungen, die durch Umsetzung mit Halogenalkali in gut definierte Quecksilberverbindungen übergeführt werden konnten. Während beim α , β -Caryophyllen das Primärprodukt mit Mercuriacetat nicht in analysenreiner Form erhalten wurde, gelang dies beim γ -Caryophyllen⁴⁾, vermutlich, weil es einheitlicher zusammengesetzt ist als der α , β -Kohlenwasserstoff. Über die Konstitution dieser Caryophyllenquecksilberverbindungen läßt sich eine bestimmte Meinung nicht äußern. Aus der Bromquecksilberverbindung des α , β -Caryophyllens, $C_{15}H_{24}OHHgBr$ wurde durch

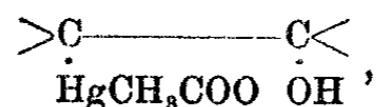
¹⁾ Monographie von Schreiner 1904, S. 69.

²⁾ Bauke, Inaug.-Diss. Leipzig 1926.

³⁾ Dies. Journ. [2] 90, 325 (1914); Ann. Chem. 388, 157 (1912).

⁴⁾ Pack, Inaug.-Diss. Leipzig 1925.

Brombromkalium wohl eine Verbindung $C_{15}H_{24}OH.Br$ erhalten und aus dem Jodprodukt des γ -Caryophyllens, $C_{15}H_{24}.OHHgJ$, eine Verbindung $C_{15}H_{24}.OH.J$, alle beide vermutlich in der Weise konstituiert, daß die OH-Gruppe und das Halogen die freien Valenzen der Doppelbindung absättigen, wie Hofmann und Sand es bei den Quecksilberadditionsverbindungen annehmen. Die Quecksilberverbindungen des α, β - und γ -Caryophyllens dementsprechend so formulieren:



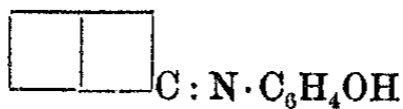
ist in Anbetracht der noch nicht klargestellten Konstitution der Caryophyllene nicht angängig; gehen ja doch die Meinungen über diese Quecksilberadditionsverbindungen selbst bei Derivaten bekannter Konstitution wie Safrol u. a. noch auseinander.

Von den Halogenquecksilberverbindungen ist noch folgendes hervorzuheben: das α, β -Caryophyllenhydroxymercurifluorid als 1. fluorhaltiger Körper in der Terpenchemie und ferner die Tabelle mit dem Drehungsvermögen der Halogenide des α, β -Caryophyllens, deren α_D mit fallendem Atomgewichte abnimmt, ohne daß hier Fluor eine Sonderstellung einnimmt. Umsetzungen des Quecksilberacetatproduktes mit mehrbasischen und organischen Säuren ergaben zum Teil normal, zum Teil kompliziert zusammengesetzte Additionsprodukte. In dem Falle von Schwefelsäure wurde der Säurerest nicht an das Quecksilber gebunden, sondern es entstand unter Eliminierung des Sulfatrestes eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24} \begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ Hg \end{array}$.

Santen mit seiner tertiär-tertiären Doppelbindung zeigte gegenüber Quecksilberacetat ein etwas anderes Verhalten. Bei Temperaturen unter $0^\circ C$ schied sich keine Hg-Verbindung ab; wurde die Temperatur auf 0° erhöht, ließen sich bei der Umsetzung zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen verfolgen. Es entstand das normal zusammengesetzte Quecksilberacetatprodukt des Santens $C_9H_{14}OHHgOOCCH_3$ und infolge sekundärer Reaktion Oxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffes: $C_9H_{14}(OH)_2$, vermutlich Santenglykol, und eine Verbindung $C_9H_{14}O$. Das Quecksilberacetatprodukt des Santens gibt mit KJ eine den entsprechenden Halogenverbindungen

des Caryophyllens analog zusammengesetzte Jodverbindung $C_9H_{14}OHHgJ$. Die Versuche sind eine Stütze für die Annahme, daß die mit Quecksilberacetat reagierende Doppelbindung des Caryophyllens nicht im Kern, sondern in der Seitenkette anzunehmen ist.

Das blaue β -Caryophyllennitrosit ist eine Verbindung, die durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist und in optischer Beziehung noch dadurch, daß $[\alpha]_D$ den ungemein hohen Wert von $+1600$ bis $+1800^\circ$, je nach der Konzentration der untersuchten Benzollösung, besitzt. Es gibt bis jetzt nur wenige Verbindungen von solch hohem Drehungsvermögen; auffallenderweise sind das alles Campherderivate, die gefärbt und N-haltig sind. Von diesen sei nur der p-Oxyphenyliminocampher



genannt, es sind braune Prismen von $[\alpha]_D = +1650$ (in Pyridin).¹⁾ Das β -Caryophyllennitrosit ist dadurch wichtig, daß es beim Erhitzen mit Alkohol in das isomere γ -Caryophyllen übergeht, von dem ich mit Herrn K. Meyer nachweisen konnte, daß es das gleiche Dihydrochlorid liefert wie das β -Caryophyllen. Eine analog verlaufende Abspaltung der N_2O_3 -Gruppe findet sich auch beim Stilbenpseudonitrosit, das beim Erhitzen mit Alkohol Stilben zurückbildet.²⁾ Wird β -Caryophyllennitrosit mit einem indifferenten Lösungsmittel wie Ligroin erhitzt, so entsteht unter Erweichen von Stickoxyden ein farbloser Körper $C_{12}H_{19}N_3O_6$ neben einen N-ärmeren, $C_{15}H_{24}N_2O_4$.³⁾ Den kohlenstoffärmeren Körper erhält man auch, wenn man in Caryophyllen, gelöst in Äther, N_2O_3 -Gas einleitet; er bildet sich auch aus dem γ -Caryophyllen. Mannigfacher Variation zugänglich ist die Umsetzung des β -Nitrosites mit Kali in verschiedenen OH-haltigen organischen Lösungsmitteln. Am eingehendsten wurde die Einwirkung von äthylalkoholischem Kali untersucht; ist sie von kurzer Dauer, so

¹⁾ Forster u. Thornley, Chem. Zentralbl. 1909, II, 359; siehe dies. Journ. [2] 85, 484 (1912).

²⁾ Wieland, Ann. Chem. 424, 71 (1921).

³⁾ Ann. Chem. 356, 18 (1907); 388, 138 (1912).

erhält man ein farbloses, optisch aktives und monomolekulares Nitrosit, das sich in Eisessig schwach grünblau färbt.¹⁾ Wird die Einwirkung des Kalis auf 4—6 Stunden ausgedehnt, so wird ein gut krystallisierender Körper gewonnen, dessen richtige Zusammensetzung erst später erkannt und zu $C_{15}H_{24} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{OC}_2H_5 \end{matrix}$ festgestellt wurde.²⁾ Durch das äthylalkoholische Kali wird also die NO_2 -Gruppe durch die Äthoxygruppe ersetzt. Wie die Äthoxygruppe so lassen sich auch andere Alkoxygruppen einführen. Wird β -Nitrosit mit HCl-Gas in der Kälte behandelt, so erhält man, ohne daß die chromophore Gruppe des Nitrosits in Mitleidenschaft gezogen wird, ein blau gefärbtes krystallinisches Hydrochlornitrosit ($[\alpha]_D = +947^\circ$).³⁾ Wie im β - und γ -Caryophyllen die zwei Doppelbindungen durch Salzsäure abgesättigt werden, so auch im β -Nitrosit die noch vorhandene Doppelbindung. Dagegen wird bei der Hydrierung des Nitrosits mit Pd nach Paal nicht die freie Doppelbindung abgesättigt, sondern die N_2O_3 -Gruppe. Ein eigenartiges Verhalten zeigt das β -Nitrosit gegen die Halogene Br und J, hierbei tritt nur 1 At. Halogen ein.⁴⁾ Die Körper bildeten sich in fast quantitativer Ausbeute, die Bromverbindung bestand aus schön orangegelben Krystallen, die Jodverbindung aus prächtig rotgefärbten. Die Deutung der Halogenanlageung w. u.!

Von theoretischem Interesse sind die Ergebnisse, die die Einwirkung von Kali auf das blaue Nitrosit lieferte. Als Lösungsmittel für Kali wurden außer den früher schon angewendeten Alkoholen wie Methyl-, Äthylalkohol usw. noch α -Propylenglykol und Allylalkohol herangezogen.⁵⁾ Die erhaltenen Alkoxyverbindungen bestanden in mehreren Fällen aus 2 Isomeren; aus den Allyloxy-, Äthoxykörpern u. a. konnten keine abgetrennt werden. Z. T. wird es darauf zurückzuführen sein, daß aus den zähflüssigen Mutterlaugen das 2. Isomere herauszuarbeiten nicht möglich war. Isomere er-

¹⁾ D.-Lewinsohn, Ann. Chem. 356, 14 (1907).

²⁾ D.-Vielitz, Ann. Chem. 388, 164 (1912).

³⁾ Dies. Journ. [2] 90, 326 (1914).

⁴⁾ D.-Vielitz u. Meyer, dies. Journ. [2] 90, 326 (1914).

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 90, 330 (1914); Bauke, Inaug.-Diss. Leipzig 1926.

hielten wir bei dem Methoxy-, Äthylenglykoxy- und α -Propylen-glykoxykörper, die durch Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen unterschieden waren. Die Drehungsrichtung ist bei allen die gleiche. Das spez. Drehungsvermögen schwankt von $+220,88^\circ$ bis $+42,52^\circ$, ohne daß eine Regelmäßigkeit wahrzunehmen ist; nur in dem Falle der Allyloxyverbindung ($[\alpha]_D = +220,88^\circ$) kann man der Doppelbindung der Allylgruppe die Erhöhung des $[\alpha]_D$ -Wertes zuschreiben. Von den einzelnen Alkoxykörpern ist folgendes noch hervorzuheben.

1. Äthoxynitrosocaryophyllen.

Diese Verbindung entsteht nicht nur aus dem β -Nitrosit, sondern auch aus dem β -Nitrosochlorid (Schmp. 159°) und den beiden isomeren Nitrosochloriden des γ -Caryophyllens (Schmp. 122° und $146-147^\circ$).¹⁾ Aus dem Verhalten dieser vier Verbindungen läßt sich schließen, daß die beiden negativen Gruppen NO_2 und Cl strukturell sich an ein und derselben Stelle des Moleküls befinden. Lassen wir auf diesen Äthoxynitrosokörper Brom oder HCl in geeigneter Weise einwirken, so wird in beiden Fällen die noch freie Doppelbindung abgesättigt: im ersteren Falle bildet sich das Dibromid $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{NO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ und im zweiten Falle ein Monohydrochlorid $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{HCINO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, das auffallenderweise optisch inaktiv zu sein scheint. Im Gegensatz zum β -Nitrosit ist der Äthoxynitrosokörper nicht befähigt, Jod zu addieren.

2. Monoäthylenglykoxynitrosocaryophyllen.²⁾

Die noch freie Alkoholgruppe in Reaktion zu bringen war schwierig; es wurden ein Phenylcarbaminsäureester, das K-Salz des Glykolates und der Methylester dargestellt. Der Alkoxy-nitrosokörper entfärbt die für 2 Atome berechnete Menge Br glatt.³⁾

3. Allyloxynitrosocaryophyllen.

2 Atome Br werden sofort addiert, zwei weitere ebenfalls ziemlich schnell. Die Anlagerung war nicht begleitet von

¹⁾ D.-Lewinsohn, Ann. Chem. 356, 5 (1907); D.-Klemm-Vielitz, 359, 253 (1908); 369, 49 (1909); 388, 165 (1912).

²⁾ D.-Vielitz, dies. Journ. 90, 331 (1914).

³⁾ Bauke, Inaug.-Diss. Leipzig 1926.

HBr-Entwicklung. 2 Atome Br werden aus dem Bromprodukte durch alkoholische Silbernitratlösung schnell und glatt eliminiert.

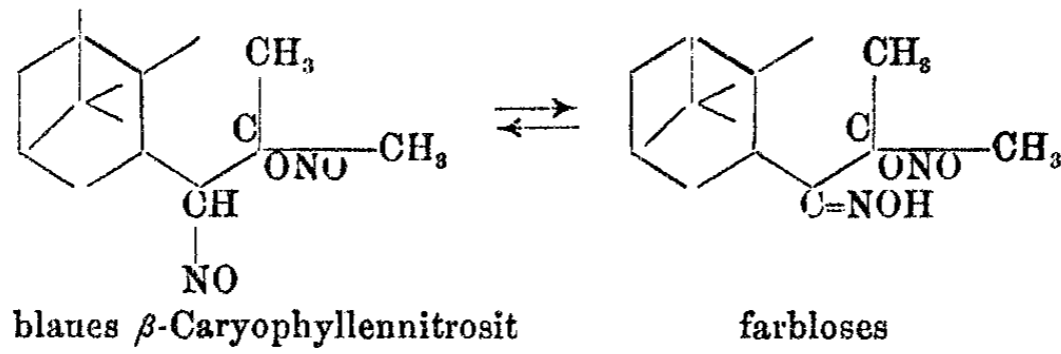
Einen Einblick in die Konstitution der Seitenkette in β -Caryophyllen bot die Umwandlung des blauen β -Nitrosits in das farblose und die Rückverwandlung desselben in das blaue.¹⁾ Es gelang nachzuweisen, daß mit der Bildung des farblosen Nitrosits bei kurzandauernder Einwirkung von äthylalkoholischem Kali gleichmäßig das Äthoxynitrosocaryophyllen entsteht — wenn auch nur in geringen Mengen; deshalb ist eine Reindarstellung des farblosen Nitrosits schwer durchführbar. Durch Behandlung desselben mit 30° warmem Eisessig konnte die Umwandlung in das blaue Nitrosit z. T. bewerkstelligt werden. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das von Jul. Schmidt eingehend untersuchte Trimethyläthylennitrosit, eine blaue Flüssigkeit, die sich im Tageslichte zersetzt, wie es auch der blaue Caryophyllennitrosit (in Lösung) tut; durch Kalilauge geht die Verbindung in das farblose Trimethyläthylennitrosit über, das in heißem Essigester, schneller jedoch in Eisessig in das blaue Trimethyläthylennitrosit zurückverwandelt wird. J. Schmidt²⁾ formuliert diesen Vorgang folgendermaßen:



In manchem stimmt damit das Verhalten des blauen Caryophyllennitrosits überein. Die Oximnatur des farblosen Nitrosits nachzuweisen, gelang freilich weder mit Carbanil noch Benzoylchlorid. Am ungezwungensten kann man die Umwandlung des blauen Nitrosits in das farblose, monomolekulare und seine Rückverwandlung formulieren, wenn man die Vorgänge in die Seitenkette des Moleküls verlegt, wie die folgenden Formelbilder es veranschaulichen:

¹⁾ D.-Lewinsohn, Ann. Chem. 356, 14 (1907); Bauke, Inaug.-Diss. Leipzig 1926.

²⁾ Ber. 35, 2323 u. 3727 (1902); 36, 1765; 37, 532; Ann. Chem. 370, 23 (1910); 398, 251 (1913); Piloty-Ruff, Ber. 31, 218 (1898); 35, 8101; Hantzsch, Ber. 35, 2978 u. 4120.



Zur weiteren Charakterisierung des blauen Nitrosits dient noch folgendes.

Aus dem β -Hydrochlorcaryophyllenitrosit, einem Derivat des β -Caryophyllens, wo beide Äthylenbindungen als abgesättigt angenommen werden müssen, werden durch äthylalkoholisches Kali bei 0°C HCl und NO_2 als KCl und KNO_2 herausgenommen und die Blaufärbung verschwindet. Es blieb u. a. ein krystallinischer Körper vom Schmp. $125,5^\circ$ zurück, der gegen Brom gesättigt und in konz. Salzsäure löslich war. Er erwies sich als identisch mit dem Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{24} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, der bei der Darstellung von α -Caryophyllenitrosochlorid aus Caryophyllen in den Mutterlaugen zurückbleibt.¹⁾ Auffallend und noch nicht zu erklären, daß dieser Körper nach seiner Bildungsweise keine freie durch Br nachweisbare Doppelbindung enthält, dagegen 2 Mol. HCl in etwas lockerer Bindung nach den Versuchen von Herrn v. Philipp zu addieren imstande ist; denkbar ist, daß von den 2 Mol. HCl sich eins an die $\begin{pmatrix} -\text{NO} \\ -\text{OC}_2\text{H}_5 \end{pmatrix}$ -Gruppe anlagert.

Aufgeklärt wurde die Zusammensetzung des β -Jodcaryophyllenitrosits²⁾, von dem ich annahm, daß es noch die chro-

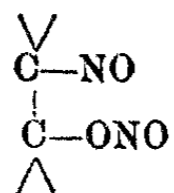
mophore Gruppe $\begin{matrix} \text{C}-\text{NO} \\ | \\ \text{C}-\text{ONO} \\ \wedge \end{matrix}$ enthält. Das Jodprodukt entsteht auch

dann, wenn statt Chloroform als Lösungsmittel CCl_4 oder CS_2 bei Abschluß von Feuchtigkeit benutzt wurde. Da bei diesen Versuchen, die Herr Bauke ausführte, Luftfeuchtigkeit aus-

¹⁾ Klemm, Inaug.-Diss. Leipzig 1909, S. 26; D.-Klemm, Ann. Chem. 369, 46 (1909); v. Philipp, Inaug.-Diss. Leipzig 1910, S. 60 u. ff.; D.-v. Philipp, Ann. Chem. 374, 111 (1910).

²⁾ D.-Vielitz-Meyer, dies. Journ. [2] 90, 326 (1914).

geschlossen wurde, da ferner die Ausbeute an Jodprodukt regelmäßig fast quantitativ war, ganz gleich ob 1 At. oder 2 At. Jod zugegeben wurden, so war die Bildung eines Jodhydrates ausgeschlossen. Das Molekulargewicht wurde in Benzol und in Eisessig monomolekular gefunden; das gelöste Jodnitrosit zersetzte sich im diffusen Tageslichte nicht, wie es das blaue β -Nitrosit tut. Entscheidend für die Annahme, daß das Jod nicht an der noch freien Doppelbindung des β -Nitrosits haftet, sondern im Sinne der Wernerschen Theorie ionogen an die N_2O_3 -Gruppe gebunden zu sein scheint, ist das spektralanalytische Verhalten. Das Absorptionsspektrum des Jodnitrosits in Benzol ist in seinem Habitus so übereinstimmend mit dem einer reinen Jodlösung in Benzol und alle beide so verschieden von dem des β -Nitrosits, daß man hieraus den Schluß ziehen muß, daß in Jodnitrosit die chromophore Gruppe



nicht mehr vorhanden ist, es muß also eine andere

Anordnung der Atome Platz gegriffen haben. Zur Charakterisierung des chemischen Verhaltens der beiden Doppelbindungen im Caryophyllen sind noch folgende zwei Beobachtungen von Bedeutung: 1. Das Jodnitrosit (richtiger Nitrositjodid) vermag nach 1 Mol. Salzsäure zu addieren unter Bildung eines farblosen Hydrochlornitrositjodids; die Frage bleibt noch offen, ob die freie Doppelbindung im Nitrositjodid hierbei abgesättigt wird oder die Salzsäureanlagerung unter Lösung der Brückenbindung stattgefunden hat; 2. das β -Hydrochlorcaryophyllennitrosit ist nicht mehr befähigt, Jod anzulagern; da das β -Nitrosit dazu imstande ist, so ist die Ursache dafür an das Vorhandensein der Äthylenbindung geknüpft. Es mag darauf hingewiesen werden, daß Cineol und Santonin in ähnlicher Weise wie das blaue β -Caryophyllennitrosit mit Jod und Brom Additionsverbindungen eingehen.¹⁾

Die Untersuchung des zum Vergleiche herangezogenen Santens brachte folgende Ergebnisse. Wird der Kohlenwasserstoff mit Pd nach Paal hydriert, so geht er leicht in das

¹⁾ Cineol: Wallach-Brass, Ann. Chem. 225, 298 (1884); Fromm, Ann. Chem. 405, 177 (1914). Santonin: Wedekind, Ber. 38, 429 (1905).

Dihydrosanten C_9H_{16} über. Die glatte Anlagerung von H läßt sich auf die besonders geartete Beschaffenheit des Ringsystems zurückführen. Ebenso wie Caryophyllen wird Santen durch alkoholische Kalilauge bei erhöhter Temperatur nur unwesentlich verändert. Dreistündige Einwirkung von 7% äthylalkoholischer Kalilauge auf das blaue Santennitrosit brachte bei niedrigerer Temperatur nur einen Farbumschlag in Grün hervor, im übrigen wurde das Nitrosit unverändert wiedergewonnen — zum Unterschiede vom blauen β -Caryophyllennitrosit. Erst durch 20% Kalilauge bei Zimmertemperatur und einer Dauer von etwa 20 Stunden wurde die Umwandlung in ein farbloses Nitrosit ermöglicht, das isomer mit dem blauen Santennitrosit ist und sich monomolekular verhält. Methylalkoholischer Kali wirkt noch schwächer. Eine Alkoxygruppe bildet sich also nicht aus. Das blaue Santennitrosit, in trockenem Äther gelöst, gibt, mit HCl-Gas behandelt, kein Hydrochlornitrosit, es wurde unverändert wiedergewonnen. Erst in alkoholischer Lösung, die mit HCl-Gas gesättigt ist, bildet sich allmählich ein farbloses, krystallinisches, etwas zersetzliches Hydrochlornitrosit $C_9H_{14}N_2O_3HCl$; alkoholische Silbernitratlösung fällt aus dieser Verbindung sofort Chlorsilber.

Man wird sowohl bei der Umwandlung des blauen Santennitrosits in das farblose durch Kali als auch bei der Bildung des Santenhydrochlornitrosits eine Valenzverschiebung in der N_2O_3 -Gruppe annehmen müssen und zur Deutung dieser Vorgänge dem Gedanken von Hantzsch, wie er ihn Jul. Schmidt gegenüber angedeutet hat, näher treten müssen.¹⁾

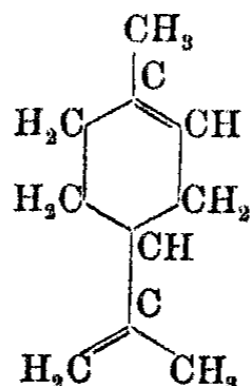
Unterschiede in dem Verhalten des Santens und des Caryophyllens ließen sich noch weiter feststellen. Während die Anlagerung von Jod und Brom beim β -Caryophyllennitrosit zu schön krystallisierenden, gefärbten Halogenadditionsverbindungen führte, war dies beim blauen Santennitrosit nicht der Fall. Beim Hydrieren nach Paal nahm dieses 2 Atome H unter Verlust der Blaufärbung auf²⁾, β -Caryophyllennitrosit bei gleicher Behandlung 4 Atome H.

Wie schon hervorgehoben, gehen α -, β - und γ -Caryophyllen

¹⁾ Ber. 35, 2978 (1902).

²⁾ Nach Versuchen von Herrn Schwechten.

beim Hydrieren mit Pd nach Paal in Dihydrokohlenwasserstoffe $C_{15}H_{26}$ über; benutzt man Platinmohr als Katalysator, so werden nach Semmler 4 Atome H beim α, β -Caryophyllen angelagert. Es ist bekannt, daß Limonen mit einer endo- und einer extracyclischen Doppelbindung



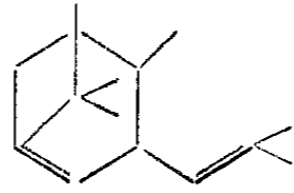
bei Anwendung von Platinmohr als Katalysator zunächst 2 At. H aufnimmt und zwar in der Seitenkette, wie aus Vavons Versuchen hervorgeht¹⁾; Vavon erhielt aus diesem Dihydrolimonen ein Nitrosochlorid. Aus diesen und den oben angegebenen Gründen könnte man annehmen, daß beim β -Caryophyllen und auch beim γ -Caryophyllen die beiden Wasserstoffatome an die extracyclische Doppelbindung des Caryophyllens treten. Wenn man sich ferner die Versuche von Jul. Schmidt mit dem Trimethyläthylennitrosit vor Augen hält und die sich hierbei abspielenden Vorgänge mit der Umwandlung des blauen β -Caryophyllennitrosits ins farblose und dessen Rückverwandlung ins blaue vergleicht, so wird man der Annahme, die N_2O_3 -Gruppe in die Seitenkette des Caryophyllens zu verlegen, eine gewisse Berechtigung zuerkennen müssen.

Schließlich noch einiges über die Stellung der beiden Doppelbindungen im Caryophyllen zueinander! Nach der Semmlerschen Formulierung sind im β -Caryophyllen (Semmlers Terpinolentyp) die beiden Doppelbindungen konjugiert, im γ -Caryophyllen nicht. Auf diesen Punkt habe ich in der Einleitung bereits hingewiesen, auch auf den Semmlerschen Versuch, aus dem hervorgeht, daß α, β -Caryophyllen mit Natrium und Alkohol kein Dihydroprodukt gibt.²⁾ In Gemeinschaft mit Herrn Hacker untersuchte ich das Verhalten von α, β - und γ -Caryophyllen gegen Natrium und Amylalkohol. In beiden

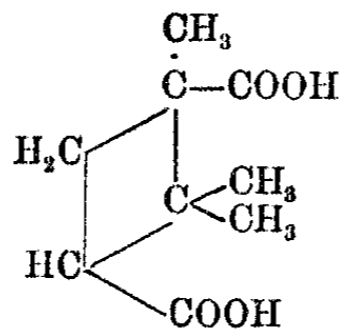
¹⁾ Compt. rend. 152, 1675 (1911).

²⁾ Ber. 36, 1037 (1903).

Fällen konnte keine Hydrierung festgestellt werden. Daraus schließe ich, daß eine konjugierte Doppelbindung im β -Caryophyllen nicht vorhanden sein dürfte. Ändert man nun die Semmler-Bussese Formel dementsprechend ab, so wird nur diese eine Formel den Tatsachen gerecht:

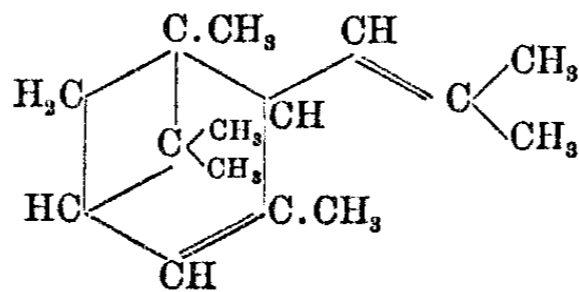


Eine solche Formel wäre außer anderem schwer mit dem Semmlerschen Oxydationsprodukte, der Caryophyllensäure

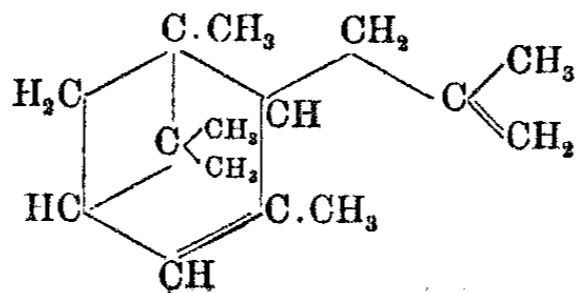


in Einklang zu bringen.

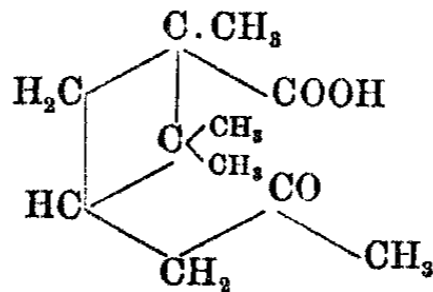
Nun hat Busse die Semmlersche Formeln auf Grund der Ruzickaschen Isoprentheorie abgeändert, ohne neues experimentelles Material beizubringen. Ändert man die alte Semmlersche Formel für das β -Caryophyllen in der Weise ab, daß die Doppelbindungen nicht in Konjugation stehen, so erhält man die folgende Konstitution, welche den Ergebnissen bei der Einwirkung von Natrium und Allylalkohol auf α , β - und γ -Caryophyllen gerecht wird:



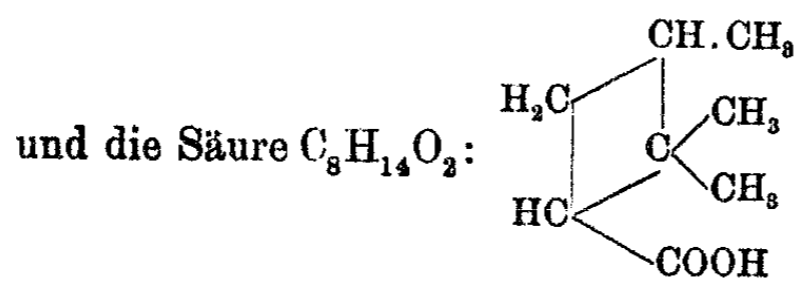
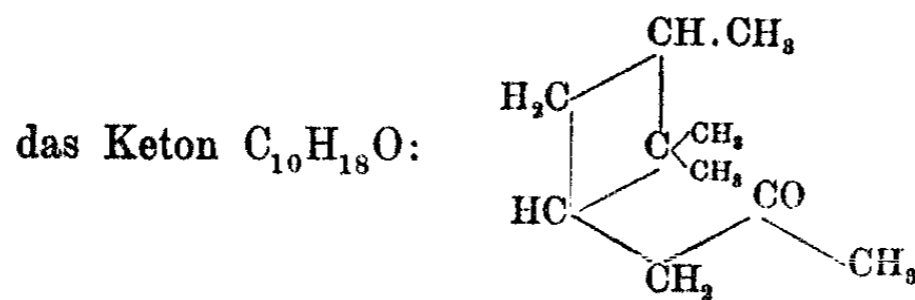
Die alte Semmlersche γ -Caryophyllenformel, bleibt dann bis auf weiteres bestehen:



Die bei der Ozonisierung des Caryophyllens (Rohcaryophyllen) von Semmler erhaltene Diketocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ leitet sich nach der Ansicht dieses Forschers vom Caryophyllen mit dem Limonentyp ab, d. h. vom γ -Kohlenwasserstoffe, die Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ dagegen vom Terpinolentyp, d. h. vom β -Caryophyllen; dieser Säure schreibt Semmler die folgende Konstitution zu:



Als dem γ -Caryophyllen zugehörig werden noch folgende Oxydationsprodukte von ihm genannt:



Die Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ läßt sich ungezwungen nicht von einem β -Caryophyllen ableiten, wie ich es formuliere. Dem ist aber entgegen zu halten, daß Semmler bei seinen Ozonisierungsversuchen von einem Rohcaryophyllen 'ausging, das neben α - und β -Caryophyllen ziemlich sicher ein drittes Sesquiterpen (γ -Caryophyllen) enthielt; dieser Ansicht ist auch Semmler. Wie sich ein Gemisch von drei Kohlenwasserstoffen bei der Spaltung der Ozonide verhält, ist schwer zu überblicken; gibt doch Semmler an, daß er bei der Ozonisierung von α -Caryophyllen (= Humulen aus Hopfenblütenöl)¹⁾ Spaltungsprodukte erhalten hat, die qualitativ und quantitativ von den

¹⁾ Ber. 44, 3657 u. ff.

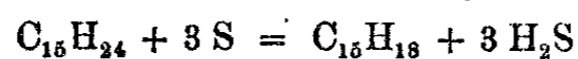
aus dem Rohcaryophyllen gewonnenen verschieden waren. Bei der Hydrierung von α , β - und γ -Caryophyllen nach der Paal-schen Methode sind wir zu Dihydrocaryophyllenen gelangt, Semmler bei Anwendung von Platinmohr zu einem Tetrahydroprodukt; dagegen konnte weder α , β -Caryophyllen, dargestellt aus einem gut vorgereinigten Caryophyllen, dessen niedrigst siedende und höchst siedende Anteile weggelassen wurden, noch das γ -Caryophyllen durch Natrium und Amylalkohol bei einer Temperatur von etwa 160° hydriert werden. Der negative Ausfall der Hydrierungsversuche scheint mir für eine Lage der Doppelbindungen im β -Caryophyllen zu sprechen, die keine konjugierte sein kann.¹⁾

Versuchsteil

I. Caryophyllen

Dehydrierung mit Schwefel (bearbeitet von E. Ober)

Wie Vesterberg bei der Abietinsäure und besonders Ruzicka bei verschiedenen Terpenverbindungen mit Erfolg Schwefel als Dehydrierungsmittel anwandten, so ließen wir auf 35 g Caryophyllen²⁾ nach der Gleichung:



16,5 g gepulverten Schwefel einwirken. Bei einer Temperatur von 130 — 140° löste sich der geschmolzene Schwefel in dem Kohlenwasserstoffe; wurde nun die Temperatur allmählich gesteigert (bis auf 250°), so entwickelt sich unter Aufschäumen

¹⁾ Nach Fertigstellung des Manuskriptes zu dieser Arbeit erhielt ich Einsicht in zwei Arbeiten von Henderson, Robertson und Kerr, betr. die Chemie der Caryophyllenreihe (Journ. Chem. Soc. 1926, 62; Chem. Zentralbl. 1926, I, 1982) und von Gibson, Robertson und Swort (Journ. Chem. Soc. 1926, 164; Chem. Zentralbl. 1926, I, 1981), betr. die Oxydation von β -Caryophyllen usw. mit Chromylchlorid und Chromsäure. Die Untersuchungen über Caryophyllen, Cloven und Isocaryophyllenalkohol leiden an solcher Literaturunkenntnis seitens der betreffenden Verfasser, daß ich es für den Augenblick nicht für nötig halte, darauf näher einzugehen.

²⁾ Das in vorliegender Arbeit benutzte Caryophyllen war uns in liebenswürdigster Weise von den Firmen Schimmel & Co. und Heine & Co. überlassen worden.

der Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Nach Verlauf von 6 Stdn. hatte die H_2S -Entwicklung fast ganz aufgehört. Das Reaktionsprodukt, bei 20 mm Druck destilliert, ging als rotbraunes Öl zwischen $130-160^\circ$ über (Ausbeute etwa 50%). Es wurde mehrmals mit alkoholischer Kalilauge behandelt und nach der üblichen Reinigung im Vakuum über Na destilliert. Als Beispiel möge folgende Destillation bei 12 mm Druck angeführt werden:

Verlauf	$100-130^\circ$	3,2 g	schwach gelblich
1. Fr.	$130-135^\circ$	3 g	farblos
2. „	$135-140^\circ$	4 g	„
3. „	$140-150^\circ$	10,2 g	schwach gelblich
4. „	$150-160^\circ$	12,3 g	„
5. „	$160-170^\circ$	3,5 g	violett bis bräunlich

Die Fraktionen 2—5 hatten starken Petroleumgeruch, der vermutlich auf einen Schwefelgehalt zurückzuführen ist. Nach nochmaliger Destillation der Fraktionen über Na wurden die so gereinigten Destillate analysiert.

a) Die niedrigst siedende Fraktion, angenehm cymolartig riechend, Sdp. $92-95^\circ_{15\text{ mm}}$.

0,1206 g gaben 0,3933 g CO_2 und 0,1173 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{14}$:		Gefunden:
C	89,47	88,94 %
H	10,52	10,88 „

Die Werte stimmen auf einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$; Oxydationsprodukte konnten nicht gefaßt werden.

b) Die mittlere Fraktion, schwach gelblich, Sdp. 152 bis $153^\circ_{12,5\text{ mm}}$.

Berechnet für $C_{14}H_{18}$:		$C_{15}H_{18}$:	Gefunden (im Mittel):
C	90,32	90,99	89,90 %
H	9,67	9,09	9,70 „

Da eine Charakterisierung dieser Fraktion durch Nitrosylchlorid, Trinitrophenol u. a. m. nicht gelang, muß es unentschieden bleiben, ob die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{18}$ ist. Brom, in Chloroform gelöst, wurde nicht entfärbt.

c) Die höchst siedende Fraktion vom Sdp. $173-174^\circ_{12\text{ mm}}$. Die Verbrennung ergab Werte, die auf einen Kohlenwasserstoff

$C_{14}H_{16}$ hinwiesen. Auch hier gelang es nicht, charakteristische Derivate zu erhalten.

Katalytische Hydrierung nach Paal
(bearbeitet von E. Ober)

a) Mit Palladium

Gut gereinigtes α, β -Caryophyllen wurde in Methylalkohol gelöst, hierzu der Palladiumkatalysator gegeben, der auf Calciumcarbonat niedergeschlagen war, und diese Mischung in einer Paalschen Schüttelente mit reinem Wasserstoff behandelt. Aus den verschiedenen Hydrierungsversuchen ließ sich wie früher¹⁾ entnehmen, daß nur 2 Atome H an das Molekül angelagert werden: es wurden die für 2 Atome berechneten ccm Wasserstoff absorbiert. Erhöhung der Reaktionstemperatur beschleunigt die Wasserstoffaufnahme. Das nach Entfernung des Holzgeistes in der üblichen Weise gereinigte Dihydrocaryophyllen zeigte folgendes Verhalten: Sdp. = 126_{15 mm}, $d_{18} = 0,8893$, $n_{D,18} = 1,4885$, MR. = 66,69, ber. für $C_{15}H_{26}$ = 66,60. 5 g Dihydrocaryophyllen wurden in Anlehnung an einen früheren Versuch, bei dem aus α, β -Caryophyllen das Glykol $C_{15}H_{24}O_4$ erhalten wurde, mit wäßriger, verdünnter Permanganatlösung (ber. auf eine Doppelbindung) unter Eiskühlung oxydiert. Permanganat wurde langsam verbraucht; nach etwa 20 Stunden war der Prozeß beendet. Das Reaktionsprodukt wurde in der früher angegebenen Weise weiter behandelt. Außer ganz geringen Mengen von Kaliumcarbonat und -oxalat wurde ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl (3 g) erhalten.

0,1946 g gaben 0,6243 g CO_2 und 0,2146 g H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{26}$:		Gefunden:
C	87,29	87,50 %
H	12,71	12,34 „

Man sieht, daß das Dihydrocaryophyllen bei der Oxydation zum größten Teil unangegriffen geblieben ist.

b) Mit Nickel

Auf Bimsstein niedergeschlagenes Nickelnitrat wurde mit Soda gefällt, das Nickelcarbonat nach dem Auswaschen bei etwa 350° im Wasserstrom zu Metall reduziert. Sowohl ohne

¹⁾ Ann. Chem. 388, 156 (1912).

Lösungsmittel als auch in Eisessiglösung nahm bei Anwendung von Nickel als Katalysator Caryophyllen Wasserstoff nicht auf, auch dann nicht, als die Temperatur während der 14 stündigen Versuchszeit auf 110—120° erhöht wurde. Erst als die Versuchszeit auf 21 Stunden und die Katalysatormenge von 1 g auf 3 g bei Anwendung von 6 g Caryophyllen erhöht wurde, trat Hydrierung desselben zu Dihydrocaryophyllen ein. Nach der üblichen Reinigung ging der Kohlenwasserstoff in der Hauptsache bei 126—127_{11 mm}¹⁾ über: $\alpha_D = -23,4^\circ$. Die Verbrennung gab 87,04—87,15% C und 12,53—12,63% H, ber. für C₁₅H₂₆: 87,38% C und 12,62% H. Bromeisessig wurde sofort entfärbt.

Über die Caryophyllenglykole C₁₅H₂₄O₄ und C₁₀H₁₈O₃
(bearbeitet von E. Ober)

Glykol C₁₅H₂₄O₄. Früher²⁾ hatte ich nachgewiesen, daß die Hauptmenge dieses Glykols die Zusammensetzung C₁₅H₂₄O₄ bzw. C₁₅H₂₂O₄ besitzt, während nur ein kleinerer Teil des Glykols aus C₁₄H₂₂O₄ zu bestehen scheint.³⁾ Auch diesmal wurde das Glykol, das bei 120° schmolz, der fraktionierten Krystallisation aus Ligroin und Äther unterworfen und in 3 Fraktionen zerlegt und zwar mit folgendem Ergebnisse:

Schmp.	Zusammensetzung gef.	Ber. für:	
		C ₁₅ H ₂₄ O ₄	C ₁₄ H ₂₂ O ₄
1. Frakt. 118—119,5°	67,32 % C u. 8,7 % H	C 67,12	66,14 %
2. Frakt. 119—120°	67,2 „ C u. 8,50 „ H	H 8,95	8,66 „
3. Frakt. 120—120,5°	66,6 „ C u. 8,7 „ H		

Durch diese Untersuchung wird das frühere Ergebnis bestätigt.

Glykol C₁₀H₁₈O₃. Diese optisch inaktive Verbindung wurde bei der Oxydation von Caryophyllen mit Permanganat in Acetonlösung bei etwa 0° erhalten.⁴⁾ Dieses Glykol und

¹⁾ Die Unterschiede in den Siedepunkten sind auf die Schwierigkeiten zurückzuführen, die den Siedepunktbestimmungen im Vakuum eigen sind (Form des Vakuumkolbens, Destillationsgeschwindigkeit siehe v. Rechenberg, Theorie d. Gewinnung u. Trennung äth. Öle durch Destillation, Leipzig 1910, S. 477 u. ff.

²⁾ Ann. Chem. 388, 163 (1912).

³⁾ Vgl. Haarmann, Ber. 42, 1062 (1909).

⁴⁾ Ber. 42, 379 (1909); Ann. Chem. 369, 53 (1909).

das von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_4$ wurden nach der Paalschen Methode mit Palladium und Wasserstoff behandelt; ein nennenswerter Wasserstoffverbrauch ließ sich nicht feststellen.

Über die Anlagerung von Brom an Caryophyllen
(bearbeitet von Bauke)

α, β -Caryophyllen. Für die Bromierungsversuche wurde als Lösungsmittel sowohl Petroläther als Tetrachlorkohlenstoff, frei von anhaftendem Wasser, benutzt. Der niedrigsiedende Petroläther wurde zur Entfernung ungesättigter Kohlenwasserstoffe noch mit Kaliumpermanganat behandelt. Bei den Anlagerungsversuchen wurde eine Temperatur von ungefähr -15° eingehalten. Es ließ sich feststellen, daß 2 Atome Brom glatt aufgenommen wurden, ohne daß eine Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten gewesen wäre. Krystallinisch konnte das Bromierungsprodukt nicht erhalten werden. Bei der Destillation im Vakuum bei 12 mm Druck in einer CO_2 -Atmosphäre machte sich starke Bromwasserstoffabspaltung bemerkbar. Zur Bestimmung des Bromgehaltes wurde das Bromierungsprodukt vom Lösungsmittel (Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff) befreit, wobei es als farbloses Öl zurückblieb. Der Bromgehalt wurde zu 43,16—43,4% gefunden; für $C_{15}H_{24}Br_2$ berechnet sich 43,93%. Wurde Pyridindibromidbromhydrat nach der Rosenmundschen Methode in Eisessiglösung als Bromierungsmittel angewendet, so ließ sich auch hier eine Anlagerung von 2 Atomen Brom an α, β -Caryophyllen nachweisen. Gibt man zum Caryophyllen die 4 Atomen entsprechende Menge Brom in Petroläther- oder Tetrachlorkohlenstofflösung, so tritt hierbei eine etwas langsamer verlaufende Entfärbung des Broms ein, jedoch unter HBr-Entwicklung.

γ -Caryophyllen. Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus den Mutterlaugen herausgearbeitet, die bei der Darstellung des blauen β -Nitrosites zurückbleiben¹⁾; α betrug $-21,78$ bis $-21,96^\circ$. Der Gehalt dieses Kohlenwasserstoffes an α -Caryophyllen überschreitet nicht 1%. Das Verhalten bei der Bromanlagerung glich dem beim α, β -Caryophyllen beobachteten; es

¹⁾ Ann. Chem. 356, 20 (1907).

wurden auch hier 2 Atome Brom glatt aufgenommen. In krystallinischer Form konnte das Bromprodukt nicht erhalten werden.

Über die Anlagerung von Mercuriacetat an Caryophyllen

An anderer Stelle¹⁾ habe ich über Anlagerungsverbindungen des α, β -Caryophyllens mit Mercuriacetat, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Ober dargestellt hatte, kurz berichtet. Durch Umsetzung mit Alkalihalogeniden wurden die entsprechenden Cl-, Br- und Jodadditionsverbindungen erhalten. Die Anlagerung von Mercuriacetat und die Umsetzung mit anorganischen und organischen Salzen bzw. Säuren wurden jetzt eingehender untersucht. Um sekundäre Einwirkung hierbei nach Möglichkeit zurückzudrängen, hat sich nach Beobachtung von Herrn Pack als notwendig erwiesen: 1. frisch umkrystallisiertes Mercuriacetat zu verwenden, 2. nur 2—5 g Kohlenwasserstoff auf einmal in Arbeit zu nehmen und 3. bei der Umsetzung mit Mercuriacetat die Reaktionstemperatur auf etwa -5° unter öfterem Auftauen der gefrorenen Masse zu halten und das Gemisch vor Lichteinwirkung tunlichst zu schützen.

α, β -Caryophyllen. Darstellung der Quecksilberacetatverbindung (Primärprodukt). 2 g Caryophyllen wurden zu einer Lösung von 3,2 g (besser 4,09) Mercuriacetat in der 10 fachen Menge Wasser gegeben und in einer Glasstöpselflasche unter den eben skizzierten Bedingungen häufig kräftig durcheinander geschüttelt. Nach ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden schieden sich die ersten Mengen des Quecksilberanlagerungsproduktes in Form eines weißen Niederschlages ab, der bei weiterem Schütteln zunahm. Nach einer Schütteldauer von $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden war eine Zunahme des Niederschlages nicht mehr zu erkennen. Der eiskalte Niederschlag wurde mit Eiswasser abgewaschen; eine weitere Reinigung ist wegen der klebrigen Beschaffenheit des Produktes nicht angängig. Es wurde sofort in Weingeist gelöst und die filtrierte Lösung zur Umsetzung mit Halogenalkali und anderen Verbindungen verwendet.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 36, 349 (1923).

Umsetzung mit anorganischen Verbindungen
(bearbeitet von Pack)

Chlorprodukt. Die alkoholische Lösung des Primärproduktes wurde in eine unter 0° abgekühlte 10 Prozent. wäßrige Kaliumchloridlösung langsam und unter stetem Umschütteln der Mischung hineingetröpfelt; Chlorkalium muß hierbei im Überschusse sein. Der pulverförmige weiße Niederschlag wurde mit Eiswasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Aus Essigester, auch aus Benzol, kam die Verbindung glasig, amorph heraus; nur bei Winterkälte war es möglich, den Körper krystallinisch in Form farbloser, durchsichtiger Nadeln zu erhalten. Sie erweichten bei 75°, schmolzen bis auf einen Rest bei 99—100°, bei 127° trat klare Schmelze ein und bei 157° Blasenbildung, also beginnende Zersetzung. Eine Hg- und Cl-Bestimmung bestätigte die bereits früher (1923) gefundene Zusammensetzung.¹⁾

0,3426 g gaben 0,1058 g AgCl.

0,2988 g „ 0,1524 g HgS.

Berechnet für $C_{15}H_{26}OHgCl$:

Gefunden:

Cl	7,76	7,64 %
Hg	43,87	43,98 „

$[\alpha]_{D_{20}} = +16,54^\circ$ (2,94 % Benzollösung). Das Molekulargewicht wurde monomolekular gefunden, wie eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode (von Herrn Ober ausgeführt) zeigt: gefunden 460,5—469,2, ber. für $C_{15}H_{24}(OH)HgCl$ 457,3.

Chemisches Verhalten der Chlorverbindung

Sie wurde in Benzollösung durch wochenlange Behandlung mit metallischem Natrium bei Zimmertemperatur nicht verändert, dagegen zeigte sich eine Benzollösung empfindlich gegen Belichtung: es fiel $HgCl_2$ aus. Wurde die Chlorverbindung mit trockenem Äther, worin sie wenig löslich ist, über-

¹⁾ Die Zerstörung der organischen Substanz wurde nach Wöber [Z. f. angew. Chem. 33, 63 (1920)] ausgeführt mit der Abänderung, daß etwas mehr Perhydrol und Schwefelsäure genommen wurde, als Wöber angibt; das Quecksilber wurde als Quecksilbersulfid (zweimalige Fällung) bestimmt [siehe Manchot, Ann. Chem. 421, 321 (1920)].

gossen und in diese stark abgekühlte Mischung trocknes HCl-Gas eingeleitet in der Weise, wie wir es früher¹⁾ für die Darstellung des Caryophyllendihydrochlorides angegeben haben, so schied sich allmählich ein schwerer weißer Niederschlag, aus HgCl_2 bestehend, ab. Aus dem Filtrate wurden nach Abdunsten des Äthers weiße Krystalle erhalten, die gereinigt bei $69\text{--}70^\circ$ schmolzen und identisch waren mit dem optisch aktiven Caryophyllendihydrochlorid (Schmp. $69\text{--}70^\circ$). Eine Chlorbestimmung zeigte auch, daß es sich um eine Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{24}, 2\text{HCl}$ handelte. Der Versuch läßt erkennen, daß durch die Behandlung des Caryophyllens mit Mercuriacetat und durch die folgende Umsetzung des Primärproduktes mit KCl das immerhin etwas labile β -Caryophyllenmolekül keine Änderung erlitten hat. Wie sich das α -Caryophyllen bei der Anlagerung von Salzsäure an die Chlorverbindung verhält, bleibt eine offene Frage, da wir bis jetzt noch nicht wissen, ob der α -Kohlenwasserstoff ein festes Dihydrochlorid bildet, wie der β - und γ -Kohlenwasserstoff. Es ist wohl anzunehmen, daß das dargestellte Caryophyllenhydroxymercurichlorid aus den Quecksilberverbindungen des α - und β -Kohlenwasserstoffes zusammengesetzt ist.

Bromprodukt. Die Darstellung wurde in analoger Weise wie oben angegeben mit Kaliumbromid in wäßriger Lösung vorgenommen. Doch waren hier einige Schwierigkeiten zu überwinden. Beim Eintröpfeln des gelösten Primärproduktes in die Bromkaliumlösung schied sich die Bromverbindung nicht pulverförmig aus; es trat nur eine starke weiße Trübung auf, die ausgeäthert werden mußte. Die Bromverbindung schied sich als glasige, amorphe Masse aus. Wenn die ätherische Lösung dauernd bei 0° gehalten wurde, konnte die Verbindung in kleinen farblosen Nadelchen erhalten werden, deren Schmelzpunkt sich von dem des amorphen Produktes nur wenig unterschied. Die Verbindung erweichte bei 43° , schmolz bei 73° zu einer zähen Masse, bei 82° trat Blasenbildung und von 163° weitere Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Um den Bromgehalt zu bestimmen, wurde die Substanz mit reinem Kaliumoxyd geglüht und das Brom mit Silbernitrat gefällt.

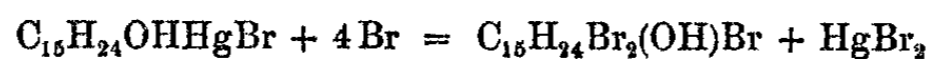
¹⁾ Deussen-Meyer, Ann. Chem. 388, 152 (1912).

0,2674 g gaben 0,0998 g AgBr.
0,4133 g „ 0,1927 g HgS.

Berechnet für $C_{15}H_{26}OHgBr$:		Gefunden:
Br	15,94	15,88 %
Hg	39,98	40,20 „

$[\alpha]_{D,18} = +18,9^{\circ}$ (0,967% Benzollösung), $+19,10^{\circ}$ (1,2344% Essigesterlösung).

Eliminierung des Quecksilbers. Die Bromverbindung in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, entfärbte 4 Atome Brom unter Abscheidung von Quecksilberbromid. Bromwasserstoffentwicklung war nicht zu beobachten. Nach Entfernung des Quecksilberbromids durch Filtration ließ sich in dem zurückbleibenden braunroten, dicklichen Öle Quecksilber nicht mehr nachweisen. Auch durch Brombromkalium wurde das Quecksilber aus der Bromverbindung entfernt. Sie wurde zu diesem Zwecke in wäßriger Aufschwemmung mit einer wäßrigen Bromkaliumlösung versetzt, welche die auf 2 Atome berechnete Menge freien Broms enthielt. Das Quecksilber schied sich allmählich als $HgBr_2$ aus. Durch Ausäthern des von $HgBr_2$ befreiten Gemisches erhielten wir ein schwach gelbliches Öl, das frei von Hg war und einen Bromgehalt von 26,51% hatte. Für eine Verbindung, $C_{15}H_{24}(OH)Br$, berechnet sich die Brommenge auf 26,54%. Der Vorgang bei der Eliminierung des Quecksilbers wäre etwa so zu formulieren:



Hieraus ist zu schließen, daß die OH-Gruppe des Caryophyllenhydroxymcuribromids erhalten geblieben ist.

Jodprodukt. Beim Eintröpfeln des gelösten Primärproduktes in eine wäßrige KJ-Lösung fällt die Jodverbindung rein weiß aus; auf Ton getrocknet, stellt sie mikroskopisch kleine Nadeln dar. Zur weiteren Reinigung löst man das Pulver möglichst bald in Äther, trocknet die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und läßt den Äther langsam verdunsten. Es scheiden sich dann wohlausgebildete, nadelartige Krystalle aus. Die Mutterlauge gibt ebenfalls Krystalle, aber weniger gut ausgebildete. Zur weiteren Reinigung wird der Körper aus Benzol, auch Essigester oder Chloroform mehrmals umkrystallisiert: Schmp. $146,5^{\circ}$. Wird die Substanz höher erhitzt, so zersetzt sie sich unter Abscheidung von rotem

Quecksilberjodid. Unter dem Mikroskop erwies sich die Verbindung als einheitlich. In Isomere war sie nicht zu zerlegen. Die Ausbeute an der Jodverbindung (vorgereinigt: Schmelzpunkt $144,5^{\circ}$) fiel je nach der in Arbeit genommenen Menge Caryophyllen bei entsprechenden Mengen Mercuriacetat verschieden aus, wie die folgende Tabelle zeigt:

1.	2 g	Caryophyllen	gaben	3,8 g	Jodprodukt	=	etwa	70 %	der	Theorie
2.	5 g	"	"	8,7 g	"	=	"	65 "	"	"
3.	6 g	"	"	9,7 g	"	=	"	60 "	"	"
4.	10 g	"	"	12,8 g	"	=	"	46 "	"	"

Die Tabelle läßt erkennen, daß es vorteilhaft ist, mit kleinen Mengen Ausgangsöl zu arbeiten.

Die Elementaranalyse¹⁾ gab auf $C_{15}H_{24}OHHgJ$ stimmende Werte:

0,3270 g gaben 0,3938 g CO_2 und 0,2660 g H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{24}OHHgJ$:		Gefunden:
C	32,80	32,84 %
H	4,41	4,52 "

$[\alpha]_{D,15}^{\circ} = +22,39^{\circ}$ (3,717 % Benzollösung). Nach einer Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) zu schließen, verhält sich die Verbindung monomolekular: gefunden 545—551, ber. für $C_{15}H_{24}OHHgJ$ 548,7.

Chemisches Verhalten. Wird diese Jodverbindung in Chloroform oder Benzol gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise eine verdünnte Bromlösung im gleichen Lösungsmittel gegeben, so macht sich sofort eine Rosafärbung der Mischung bemerkbar und geht bei weiterem Zusatze von Brom in Tiefviolett über; die Färbung rührt von ausgeschiedenem Jod her. Wurde in die absolut ätherische Lösung der Jodverbindung trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so schieden sich Quecksilber und Jod als HgJ_2 und $HgCl_2$ aus. Caryophyllendihydrochlorid konnte aus dem Reaktionsgemische nicht gewonnen werden.

Fluorprodukt. Das in Weingeist gelöste Primärprodukt wurde wie üblich in eine wäßrige Kaliumfluoridlösung gegeben; es entstand nur eine weißliche Trübung. Durch Aussalzen der Mischung wurde eine harzartige zähe Masse erhalten, die beim Verreiben mit Petroläther zu einem weißen Pulver er-

¹⁾ Mittels Bleichromates ausgeführt.

starrte. Gegen Temperaturerhöhung war es recht empfindlich; aus Lösungen in Benzol oder Essigester kam es, auch bei Anwendung von Kälte, immer nur als amorph glasige Masse heraus. Die Substanz begann bei 60° zu erweichen, bildete bei 78° eine zähe Schmelze, die bei gesteigerter Temperatur flüssiger wurde, um sich dann weiter unter Blasenentwicklung zu zersetzen. Qualitativ konnte Fluor nur in der Weise nachgewiesen werden, daß die Substanz mit reinem Kalk und Natriumsuperoxyd im Porzellantiegel erhitzt wurde, wobei das Quecksilber verdampfte. In dem aus Calcium-, Natriumfluorid und überschüssigem Kalk bestehenden Rückstände ließ sich das Fluor nach den bekannten Reaktionen nachweisen. Um das Halogen quantitativ zu bestimmen, wurde die von Herrn Kessler und mir früher angewandte Lenzsche Methode¹⁾ angewendet, die im wesentlichen darin besteht, daß ein kleiner Platintiegel (Fingerhuttiegel), gefüllt mit der zu untersuchenden Substanz und reinem Kalk, umgekehrt in einem größeren Platintiegel gestellt wird, der mit Kalk voll angefüllt wird. Das Ganze wird dann langsam zum Glühen gebracht. Das gebildete Fluorcalcium bleibt nach dem Behandeln der mit Wasser aufgeweichten Masse und Zusatz von überschüssiger Essigsäure unlöslich zurück und als solcher gewogen. Im vorliegenden Falle wurden statt der Platintiegel zwei verschieden große Porzellantiegel benutzt, die im Muffelofen erhitzt wurden. Dann folgte die bekannte Bestimmung des Fluors als CaF_2 .

0,1534 g gaben 0,0811 g HgS .

0,7624 g „ 0,0567 g CaF_2 .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{OHgF}$:

Hg	45,51
F	4,31

Gefunden:

45,65 %
4,42 „ ²⁾

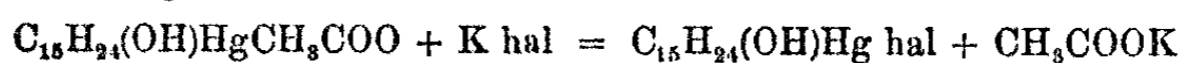
$[\alpha]_{\text{D}_{20}} = +15,26^\circ$ (1,42% Benzollösung). Die Fluorverbindung in Benzol gelöst, entfärbt 4 Atome Brom unter Abscheidung von HgBr_2 (und HgF_2 ?).

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 115, 3 (1907); H. Kessler, Inaug.-Diss. Leipzig 1906.

²⁾ Da nach der Lenzschen Methode regelmäßig 0,8% F zu wenig gefunden wird, so wurde dieser Fehler hierbei berücksichtigt; bei geringen Fluormengen scheint der Faktor 0,8% ein wenig zu hoch zu sein.

Über eine Carbonatverbindung

Wie aus vorstehendem ersichtlich, reagieren die einbasischen Halogenwasserstoffsäuren mit Einschluß der Flußsäure, die eine Mittelstellung zwischen ein- und zweibasischen Säuren einnimmt¹⁾, mit dem Caryophyllenquecksilberprodukte in der folgenden Weise:



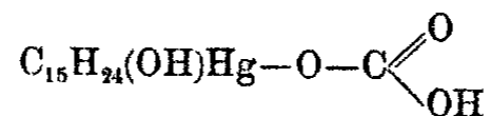
Bei den mehrbasischen Säuren sind die Verhältnisse weniger übersichtlich. Die Umsetzung des Primärproduktes mit der zweibasischen Kohlensäure verlief folgendermaßen. Die alkoholische Lösung des Primärproduktes wurde zu einer 5 prozent. wäßrigen Kalibicarbonatlösung gegeben. Eine Fällung entstand nicht, nur eine starke Trübung. Durch Aussalzen der trüben Flüssigkeit ließ sich das Umsetzungsprodukt als weißes, körniges Pulver gewinnen, das durch Verreiben mit Petroläther und Ligroin gereinigt wurde. Die Löslichkeit dieser Verbindung in den organischen Lösungsmitteln war gering, ebenso in Wasser und in Laugen. Zwecks weiterer Reinigung wurde die Substanz mit Äther und mit Benzol wiederholt ausgezogen, es verblieb ein weißes, körniges Pulver, das bei etwa 188° u. Z. schmolz.

0,2102 g gaben 0,2531 g CO₂ und 0,0850 g H₂O.

0,2430 g „ 0,1460 g HgS.

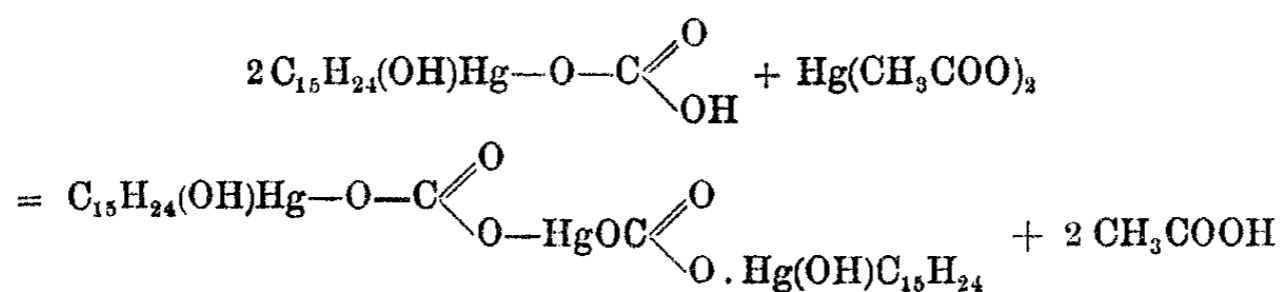
Berechnet für C ₃₉ H ₅₀ O ₈ Hg ₃ :		Gefunden:
C	32,98	32,84 %
H	4,33	4,53 „
Hg	51,69	51,78 „

Zur Erklärung dieser komplizierten Formel nehmen wir an, daß sich in der ersten Phase der Umsetzung des Primärproduktes mit dem Bikarbonat das normale Produkt



bildet. Da das Primärprodukt wegen seiner physikalischen Beschaffenheit noch Mercuriacetat eingeschlossen hält, so geht in der zweiten Phase die Umsetzung vermutlich in folgender Weise vor sich:

¹⁾ Deussen, Z. f. anorg. Chem. 44, 427 (1905).



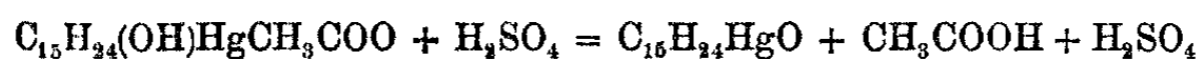
Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in organischen Lösungsmitteln ließ sich eine Molekulargewichtsbestimmung nicht ausführen. Mit Salzsäure übergossen, entwickelt die Verbindung schwach Kohlensäure. Ähnliche organische Quecksilberverbindungen sind von Koten und Adams dargestellt worden: Methylmercuridicarbonat und p-Tolylmercuricarbonat.¹⁾

Umsetzung mit alkoholischer Schwefelsäure

Fügt man die alkoholische Lösung des Primärproduktes zu stark verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, so entstand nur eine weißliche Trübung, die mit Äther ausgeschüttelt wurde. Beim Verdunsten des mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Äthers blieb eine amorphe Masse, die aus organischen Lösungsmitteln immer nur ölarzig herauskam. In Berührung mit Petroläther erstarrte das Öl zu einer weißen körnigen, amorphen Masse, die bei 122° u. Zers. schmolz. Schwefel war nicht nachweisbar.

0,1221 g gaben 0,0621 g HgS = 47,76% Hg, ber. für C₁₅H₂₄OHg = 47,67%.

Das Molekulargewicht ist, nach der Gefriermethode bestimmt, in Benzol monomolekular: gefunden 433,6 und 440, berechnet für C₁₅H₂₄OHg 420,8. [α]_{D₂₀} = +44,8° (0,7569% Benzollösung). Die Umsetzung des Primärproduktes mit verdünnter Schwefelsäure geht vermutlich so vor sich:



Umsetzung mit Phosphorsäure

Es wurde eine alkoholische Lösung von Phosphorsäure im Überschuße angewandt. Die weiße Trübung, die beim Zu-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2764 (1924); Chem. Zentralbl. 1925, I, 1069.

sammenbringen der Phosphorsäure mit dem Primärprodukte entstand, wurde ausgeäthert und der Äther verdunstet. Auch dieses Umsetzungsprodukt konnte nur als amorphe weiße Masse erhalten werden, die bei 84—85° zähflüssig schmolz, bei 110° wurde die Schmelze klar unter beginnender Zersetzung.

0,3410 g gaben 0,1542 g HgS.

0,4320 g „ 0,0902 g $Mg_3P_2O_7$.

Berechnet für $C_{15}H_{27}O_5PHg$:

Hg 38,67
P 5,98

Gefunden:

38,98 %
5,82 „

Nach dem Analysenergebnisse ist das Umsetzungsprodukt so zu formulieren: $C_{15}H_{24}(OH)Hg-O-PO_3H_2$. Demnach ist nur ein Wasserstoffatom der dreibasischen Phosphorsäure in Reaktion getreten, wofür auch die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode spricht: gefunden 526 und 530,7, berechnet für $C_{15}H_{24}(OH)HgPO_4H_2$ 518,8°. $[\alpha]_{D_{20}} = +66,52^\circ$ (0,8195% Benzollösung).

Zusammenstellung der $[\alpha]_D$ -Werte der Halogenverbindungen (in Benzol).

Fluorverbindung	+15,26°
Chlorverbindung	+16,54°
Bromverbindung	+18,90°
Jodverbindung	+22,39°

Die Zusammenstellung zeigt deutlich die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens vom Atomgewichte des gebundenen Halogens.

Umsetzung mit organischen Verbindungen (bearbeitet von Hacker)

Umsetzung mit Oxalsäure. Die alkoholische Lösung des Primärproduktes wurde in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Oxalsäure in 50% Weingeist gegeben. Der ausfallende weiße Körper ließ sich leicht absaugen und wurde mit wäßrigem Weingeist ausgewaschen. Er war leicht löslich in Pyridin, schwerer in siedendem Chloroform. Zur Reinigung wurde er mit siedendem Aceton ausgezogen und das in Aceton unlösliche in siedendem Chloroform gelöst. Die Lösung schied beim Verdunsten Krystalle in Form kleiner Nadeln aus, die bei 179° u. Zers. schmolzen.

0,1270 g gaben 0,1345 g CO_2 und 0,0398 g H_2O .

0,1037 g „ 0,0683 g HgS.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5Hg_2$:		Gefunden:
C	28,77	28,89 %
H	3,41	3,57 „
Hg	56,55	56,77 „

Die Analysen weisen auf eine Verbindung $C_{15}H_{24}HgO \cdot Hg(COO)_2$; sie zeigt eine analoge Zusammensetzung wie das von Manchot aus dem Safrol dargestellte Quecksilberanlagerungsprodukt $C_{10}H_{10}O_2 \cdot HgO \cdot HgCl_2$. Das Oxalsäureprodukt verhält sich chemisch folgendermaßen: Das Quecksilber tritt bei Zimmertemperatur mit Natronlauge, Ammoniak oder Schwefelammon nicht in Reaktion. Wurde die Verbindung mit verdünnter Salzsäure mäßig erwärmt, so zersetzte sie sich, und auf der Flüssigkeit schied sich ein Öl ab, der nach Reinigung durch Vakuumdestillation bei der Verbrennung Werte ergab, die auf ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ stimmten. Wurde diese salzsaure Lösung nach Abstumpfen der Säure durch Ammoniak mit Sodalösung gekocht, so ließ sich im Filtrat Oxalsäure sicher nachweisen.

Umsetzung mit Zimtsäure (Schmp. 133°)

Da wir bei der Umsetzung des Primärproduktes mit zimtsaurem Natrium keine durchsichtigen Ergebnisse erhielten, benutzten wir freie Zimtsäure, in Weingeist gelöst. Bei Vermischen dieser Lösung mit der des Primärproduktes in gleichem Lösungsmittel trat keine Fällung ein. Nach 12 stündigem Stehen der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur hatte sich in langen Nadeln ein krystallinischer Körper ausgeschieden, der aus Essigester langsam umkrystallisiert wurde: Schmp. 154° u. Zers. und Quecksilberabscheidung.

0,1309 g gaben 0,2074 g CO_2 und 0,0513 g H_2O .

0,1985 g „ 0,1014 g HgS .

Berechnet für $C_{33}H_{38}O_5Hg_2$:		Gefunden:
C	43,26	43,22 %
H	4,18	4,39 „
Hg	43,81	44,00 „

Es liegt demnach eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}HgO \cdot Hg(C_6H_5CH:CHCOO)_2$ vor; sie ist dem Oxalsäureprodukt analog zusammengesetzt. $[\alpha]_D = -21,68^\circ$ (1,15% Essigesterlösung), Molekulargewicht (in Benzol nach der Gefriermethode) = 892—940, berechnet für $C_{33}H_{38}O_5Hg_2$ 915,2.

Das Zimtsäureprodukt verhält sich also monomolekular. Das Quecksilber wird weder durch Natronlauge noch durch Ammoniak oder Schwefelammon bei Zimmertemperatur ausgefällt.

γ -Caryophyllen.¹⁾ Darstellung des Anlagerungsproduktes mit Mercuriacetat. Das aus den Mutterlaugen bei der β -Nitrositdarstellung gewonnene γ -Caryophyllen drehte 21,66 bis 22,11 nach links und enthielt nur noch geringe Mengen α -Caryophyllen.²⁾ Die Gewinnung des Primärproduktes wurde zuerst in gleicher Weise, wie bei α, β -Caryophyllen angegeben, vorgenommen. Die Ausbeute an dem Anlagerungsprodukte fiel aber recht gering aus, erhöhte sich, wenn der Kohlenwasserstoff im Überschusse angewendet wurde. Das Primärprodukt war ein lockeres weißes Pulver, das beim Aufbewahren in eine klebrig zähe Masse überging; krystallinisch konnte es nicht erhalten werden. Das frisch dargestellte, durch Petroläther gereinigte Produkt wurde analysiert.

0,2844 g gaben 0,4418 g CO₂ und 0,3031 g H₂O.

0,3424 g „ 0,1660 g HgS.

Berechnet für C ₁₅ H ₂₄ (OH)HgCH ₃ COO:		Gefunden:
C	42,43	42,38 %
H	5,87	5,92 „
Hg	41,72	41,79 „

Die Umsetzung dieses γ -Caryophyllenhydroxymercuriacetates mit Halogenalkali und organischen Verbindungen wurde in analoger Weise, wie es bei den entsprechenden Verbindungen des α, β -Caryophyllens angegeben ist, vorgenommen.

Umsetzung mit Halogenalkali

Chlorprodukt. Es krystallisiert in zarten farblosen Nadeln vom Schmp. 94°, ist löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, weniger in Äther.

0,1987 g gaben 0,2749 g CO₂ und 0,1911 g H₂O.

0,2874 g „ 0,1737 g HgS.

0,2644 g „ 0,0812 g AgCl.

Berechnet für C ₁₅ H ₂₄ (OH)HgCl:		Gefunden:
C	37,78	37,74 %
H	5,30	5,38 „
Hg	42,25	42,35 „
Cl	7,46	7,60 „

¹⁾ Von den Herren Pack (anorganische Verbindungen) und Hacker (organische Verb.) bearbeitet.

²⁾ Ann. Chem. 356, 21 (1907).

Bromprodukt, Es besteht aus zarten farblosen Nadeln vom Schmp. 99° u. Zers.

0,2448 g gaben 0,3219 g CO_2 und 0,2247 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}(\text{OH})\text{HgBr}$:		Gefunden:
C	35,88	35,84 %
H	5,02	5,10 „

Jodprodukt. Ebenfalls zarte weiße Nadeln, die bei 96° nach vorherigem Erweichen zähflüssig schmelzen.

0,3264 g gaben 0,1388 g AgJ.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}(\text{OH})\text{HgJ}$:		Gefunden:
J	23,13	22,99 %

$[\alpha]_{\text{D}_{21}}^{\circ} = -9,29^{\circ}$ (3,798 % Benzollösung). Die Jodverbindung durch fraktionierte Krystallisation mit zwei Isomeren zu zerlegen, gelang nicht.¹⁾ Durch Einwirkung von überschüssiger Jodjodkaliumlösung auf die Jodverbindung, die in wäßrigem Alkohol gelöst war, wurde das Quecksilber aus der Verbindung entfernt und es blieb nach Reinigung mit Petroläther und mit Chloroform eine in farblosen Tafeln krystallisierende Substanz zurück, die folgenden Jodgehalt zeigte:

0,1223 g gaben 0,0827 g AgJ.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}(\text{OH})\text{J}$:		Gefunden:
J	36,46	36,56 %

Dieser jodhaltige Körper schmolz bei 58° zu einer zähen Schmelze, die bei 75° unter schwacher Zersetzung klar wurde.

Umsetzung mit Cyankalium

Das Primärprodukt gab mit Cyankalium, gelöst in Wasser, einen weißen flockigen Körper, der aus Essigester umkrystallisiert wurde; ein kleiner Anteil war darin nicht löslich (s. w. u.). Die Essigesterlösung schied an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte lange vierkantige Säulen in Büschelform, die bei 134° u. Zers. schmolzen.

0,1526 g gaben 0,0784 g HgS.

0,1704 g verbrauchten 5,3 ccm N bei $18,5^{\circ}$ und 750 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{ONHg}$:		Gefunden:
Hg	44,79	44,29 %
N	3,13	3,4 „

¹⁾ Vgl. Balbiano-Paolini, Ber. 35, 2994 (1902); 36, 3575 (1903); 42, 1502 (1909); 48, 394 (1915); Chem.-Ztg. 1901, 932.

Die Zusammensetzung ist demnach $C_{15}H_{24}(OH)HgCy$; $[\alpha]_D = +9,68^\circ$ (3,06% Essigesterlösung). Bei der Zimmertemperatur wirkten weder Natronlauge noch Ammoniak auf die Verbindung ein. Eine kühl gehaltene ätherische Lösung nahm die auf 4 Atome berechnete Menge Jod ohne Entwicklung von Jodwasserstoff auf. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum blieb neben einer öligen Masse rotes Quecksilberjodid zurück.

Löst man die Cyanquecksilberverbindung in NH_3 -haltigem Essigester und leitet H_2S ein, so fällt das gesamte Quecksilber als HgS aus. Das Filtrat wird von Essigester und Schwefelwasserstoff befreit; der ölige Rückstand ging bei $124-125^\circ_{15\text{ mm}}$ über.

0,1747 g gaben 0,5647 g CO_2 und 0,1816 g H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:		Gefunden:
C	88,16	88,18 %
H	11,84	11,66 „

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Cyanprodukt ist demnach der Ausgangskohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ zurückgebildet worden.

Wie erwähnt, löste sich das Roh-Cyanprodukt nur teilweise in kaltem Essigester. Der unlösliche Anteil (2–5% betragend), wurde durch siedenden Ester ziemlich vollständig in Lösung gebracht. Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung schied sich ein fein krystallinischer Körper aus, der unter dem Mikroskop ein einheitliches Aussehen hatte und bei 156° u. Zers. schmolz.

0,1850 g gaben 7,3 ccm N bei 21° und 758 mm.
0,1634 g „ 0,1111 g HgS .

Berechnet für $C_{17}H_{24}ON_2Hg_2$:		Gefunden:
N	4,16	4,46 %
Hg	59,57	58,61 „

Trotz des etwas zu niedrig gefundenen Hg-Gehaltes ist anzunehmen, daß dieser Körper die Zusammensetzung $C_{15}H_{24} \cdot HgO \cdot HgCy_2$ besitzt, analog der des Oxalsäure- und Zimtsäureproduktes. Quecksilber wird durch Ammoniak oder Natronlauge nicht ausgefällt.



Mono- und Sesquiterpene

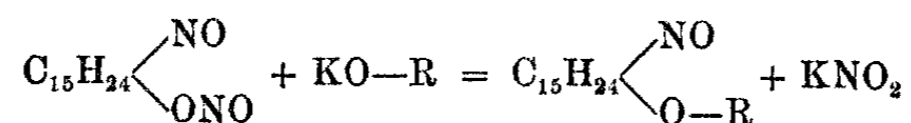
Über die Nitrosite der optisch aktiven Caryophyllene
(bearbeitet von Bauke)

Das blaue β -Nitrosit

Verhalten gegen Mercuriacetat. Das eine Mal wurde eine konzentrierte Lösung des Nitrosits in Chloroform und eine wäßrige Lösung von Mercuriacetat benutzt, das andere Mal eine Aufschwemmung von feingepulvertem Nitrosit in absolutem Weingeist und wäßrige Mercuriacetatlösung. Diese Gemische wurden tagelang geschüttelt; das Nitrosit färbte sich grünblau, wurde im übrigen unverändert wiedergewonnen.

Umsetzung mit Lösungen von Kali in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln

Die Umsetzung geht nach folgendem Schema vor sich:



Die Versuchsanordnung ist früher bereits angegeben.¹⁾

Methylalkohol. Bei der Umsetzung in diesem Lösungsmittel bilden sich, wie a. a. O. angegeben, zwei isomere Methoxykörper: der eine vom Schmp. 152° in überwiegender Menge, der andere vom Schmp. 138°. Die Ausbeute an beiden betrug 63%; ob der Holzgeist 80 oder 100% war, hatte keinen Einfluß auf die Ausbeute. Wichtig dagegen ist, daß die Aufschlammung des Nitrosits im Holzgeist bei 0° gehalten wird und diese Temperatur auch bei Zusatz der Lauge nicht überschritten wird. Das optische Drehungsvermögen der beiden Isomeren in Benzol wurde neu bestimmt; eine Zusammenstellung der $[\alpha]_D$ -Werte der verschiedenen Alkoxyverbindungen findet sich am Schlusse dieses Abschnittes. Von dem 152°-Körper wurde noch festgestellt, daß er in warmer, verdünnter Salzsäure nicht löslich ist, dagegen in konzentrierter Säure, aus der er beim Ausfällen mit Wasser unverändert wieder herauskommt. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt.

Äthylalkohol. Der ausreichend gereinigte Äthoxynitrosokörper schmilzt bei 165° o. Zers.; ein Isomeres wurde nicht

¹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 329 (1914).

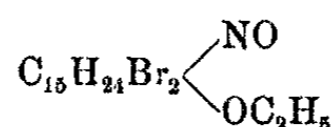
beobachtet. Die Verbindung wurde auf ihr Verhalten gegen Brom und gegen Salzsäure geprüft.

Bromprodukt. Zu einer Lösung von 1 g Alkoxykörper in 20 g CCl_4 wurde bei -5° die auf 2 Atome berechnete Menge Brom, ebenfalls in CCl_4 gelöst, gegeben; es trat sofortige Entfärbung des Broms ein. Es fiel ein gelblicher, leicht verschmierender Körper aus, der schnell abgenutscht, mit CCl_4 ausgewaschen und darauf aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Nadeln vom Schmp. $134,5^\circ$ u. Zers.

0,1689 g gaben 0,1441 g AgBr.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{NO}_2$:	Gefunden:
Br 36,45	36,1 %

Die Zusammensetzung des Körpers ist demnach



er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wirkt zersetzend: In absolutem Äther ist der Dibromid gegen metallisches Natrium bei Zimmertemperatur beständig; $[\alpha]_{\text{D}_{20}} = +85,62^\circ$ (in Benzol).

Salzsäureverbindung. Der Äthoxynitrosokörper ist in konzentrierter Salzsäure unlöslich, ganz im Gegensatz zu der Methoxyverbindung vom Schmp. 152° . Wird die Äthoxyverbindung in absolutem Äther gelöst, diese Lösung in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt und das Reaktionsgemisch dann verschlossen 24 Std. bei 0° stehen gelassen, so bleibt nach dem Absaugen des Äthers im Vakuum ein zähes Öl zurück, das aus absolutem Alkohol in langen verfilzten Nadeln vom Schmp. 137° u. Zers. herauskommt.

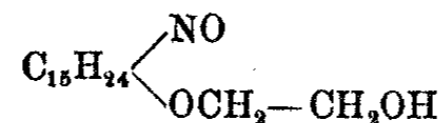
0,1384 g gaben 0,0629 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{HCl}\cdot\text{NO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$:	Gefunden:
Cl 11,25	11,5 %

Es handelt sich also um das Salzsäureanlagerungsprodukt eines Äthoxynitrosocaryophyllens. Ausbeute betrug 44%. Die Salzsäureverbindung scheint inaktiv zu sein, im Gegensatz zu dem Ausgangskörper, dem Äthoxynitrosocaryophyllen, das ein $[\alpha]_{\text{D}}$ von $+217,13^\circ$ hat.

Versuche, an den Äthoxynitrosokörper, gelöst in trockenem Schwefelkohlenstoff, Jod (1—2 Atome) anzulagern, verliefen negativ; der Ausgangskörper wurde unverändert wiedergewonnen.

Äthylenglykol.¹⁾ Die Ausbeute an dem Äthylenglykoxynitrosokörper wurde gegen früher bis auf 80% der Theorie erhöht. Die Erhöhung gelingt nur dann, wenn die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsgemisch ausgeschlossen wird. Das Umsetzungsprodukt wurde auf folgende Weise in 2 Isomere zerlegt. Eine kalt gesättigte Lösung in Essigester läßt man ganz langsam verdunsten. Zuerst scheidet sich der schon früher erhaltene Körper vom Schmp. 132° in Würfeln oder Plättchen aus: $[\alpha]_D = +97,5^\circ$ (früher $+88,97^\circ$). In den Mutterlaugen reichert sich das zweite Isomere an in Form zarter, weißer Nadeln vom Schmp. 156—157° o. Z.: $[\alpha]_{D,15^\circ} = +151,3^\circ$ (3,1% Benzollösung). Dieses stärker drehende Isomere wird als *a*-Modifikation bezeichnet und das schwächer drehende ($[\alpha]_D = +97,5^\circ$) als *b*-Modifikation. Alle beide Modifikationen sind in konzentrierter Salzsäure nahezu unlöslich, nehmen aber in Chloroform- oder Tetrakohlenstofflösung je 2 Atome Brom auf; in krystallinische Form konnten die Bromprodukte nicht gebracht werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung der *b*-Modifikation in Benzollösung ergab einfaches Molekulargewicht. Der Äthylenglykoxynitrosocaryophyllen wäre zu formulieren:

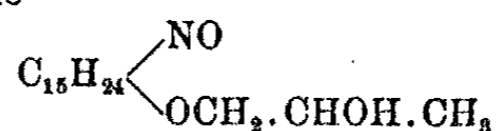


Um die primäre Alkoholgruppe nachzuweisen, wurde die *b*-Modifikation benutzt, da diese in größeren Mengen erhältlich war. Versuche, die OH-Gruppe mit Benzoylchlorid, *m*-Nitrobenzoylchlorid oder mit Phthalsäure in Reaktion zu bringen, verliefen negativ. Mit Phenylisocyanat trat sowohl bei der *a*- wie bei der *b*-Modifikation unter Erwärmung Reaktion ein unter Bildung einer amorphen Verbindung, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich war; in krystallinische Form konnte sie nicht gebracht werden. N-Analysen deuteten

¹⁾ Das Ausgangsmaterial Äthylenglykol war uns von Heine & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

darauf hin, daß Carbanil sich mit dem Glykoxykörper zu einem Phenylcarbaminsäureester verbunden hatte. Bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf den Glykoxykörper in wasserfreiem Xylol wurde ein pulveriges Kaliumsalz erhalten, das wegen seiner leichten Zersetzlichkeit ungereinigt analysiert wurde. Die Bestimmung ergab 12,8% K, für ein K-Salz des Äthylenglykoxynitrosocaryophyllens = $C_{17}H_{28}NO_3K$ berechnet sich der Prozentgehalt auf 11,74%. 0,6 g dieses trockenen Kaliumsalzes, in 5 ccm absolutem Äther aufgeschlämmt, wurden mit dem Doppelten der theoretischen Menge Jodmethyl in Reaktion gebracht. Es entstand ein geruchloses Öl, von dem ohne weitere Reinigung eine Methoxybestimmung nach Zeisel gemacht wurde. Sie ergab 9% OCH_3 , theoretisch 10,03%.

α -Propylenglykol. Es wurde inaktives α -Propylenglykol vom Sdp_{765 mm} 188° benutzt. Die Umsetzung mit β -Nitrosit dauerte 4 Tage. Die Ausbeute betrug nur 20%. Durch Reinigung aus Benzol ließ sich der Körper in zwei Isomere zerlegen: α -Modifikation krystallisierte in farblosen Nadeln vom Schmp. 132° und $[\alpha]_{D_{16}^{\circ}} = +139,8^{\circ}$ (in Benzol), die b -Modifikation bestand aus tafelförmigen Prismen vom Schmp. 146° o. Zers. und $[\alpha]_{D_{25}^{\circ}} = +126,9^{\circ}$ (in Benzol). N-Bestimmungen zeigten, daß es sich um zwei Isomere des α -Propylenglykoxynitrosocaryophyllens



handelt.

α -Modif.: 0,2160 g gaben 8,2 ccm N bei 20° und 760 mm.
 b -Modif.: 0,1180 g „ 4,5 ccm N bei 18° „ 758 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{15}H_{24}NO_3$:	α -Modif.	b -Modif.
N	4,53	4,42	4,46 %

Allylalkohol.¹⁾ Die Ausbeute an dem Allyloxynitrosokörper konnte von 29% auf etwa 58% erhöht werden, wenn der Allylalkohol durch Bariumoxyd vom Wasser befreit wurde. Der Siedepunkt lag dann bei 96°_{753 mm}. Die Umsetzung mit

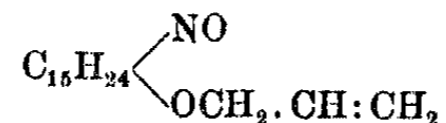
¹⁾ Das Ausgangsmaterial Allylalkohol war uns von Heine & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Das Arbeiten mit Allylalkohol war trotz aller Vorsichtsmaßregeln ein sehr lästiges.

β -Nitrosit war, wenn wasserfreier Alkohol benutzt wurde, in 2 Stunden beendet. Der aus Weingeist gereinigte Allyloxykörper krystallisierte in langen, hexagonalen Säulen vom Schmp. 136° o. Z.

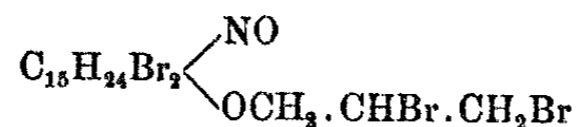
0,2310 g gaben 10,0 ccm N bei 23° und 759 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{29}NO_2$:	Gefunden:
N 4,81	4,99 %

Es lag mithin das erwartete Allyloxynitrosocaryophyllen



vor; $[\alpha]_D = +220,88^\circ$ (3,1% Benzollösung). Die Verbindung ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, etwas löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung wird ohne Bromwasserstoffentwicklung addiert. Es wurde ermittelt, daß der Allyloxykörper, gelöst in Petroläther, 4 Atome Brom glatt addiert, 5 Atome nach etwas längerer Einwirkung, aber auch dann ohne HBr-Entwicklung. Ob man 1 oder 5 Atome Brom auf den Körper einwirken ließ, war für die Zusammensetzung des Bromproduktes gleich; in allen Fällen wurden Werte erhalten, die auf ein Tetrabromid schließen ließen. Die farblosen bis gelben amorphen Bromierungsprodukte wurden nur mit Petroläther ausgewaschen, getrocknet und so analysiert. Der Bromgehalt wurde wechselnd von 52,11 bis 53,65% gefunden. Ein Tetrabromid von der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}Br_4NO_2$ erfordert 53,35% Br. Wurde eine Lösung von 0,178 g des farblosen trockenen Tetrabromids (Bromgehalt 52,11%) in 99% Weingeist mit 0,2 g $AgNO_3$ (= 4 At. Ag), ebenfalls in Weingeist gelöst, bei Zimmertemperatur versetzt, so fiel sofort AgBr aus, dessen Menge zu 0,1083 g bestimmt wurde, entsprechend 2 Atomen Br. Das Filtrat von der AgBr-Fällung gab nach Zusatz weiterer Mengen Silbernitrat bei Zimmertemperatur nur Spuren von AgBr. Hiernach dürfte das Tetrabromid so konstituiert sein:



Versuche, Jod an das Allyloxynitrosocaryophyllen, gelöst in trockenem Schwefelkohlenstoff, anzulagern, verliefen negativ,

das Ausgangsmaterial wurde unverändert wiedergewonnen. — Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Größe des spezifischen Drehungsvermögens ($[\alpha]_D$) der vorstehend und früher¹⁾ beschriebenen Alkoxynitroverbindungen des β -Caryophyllens, geordnet nach der Größe der optischen Drehung.

1. Allyloxyverbindung	$C_{18}H_{29}NO_2$	+ 220,88°
2. Äthoxyverbindung	$C_{17}H_{29}NO_2$	+ 217,13°
3. Methoxyverbindung	$C_{18}H_{27}NO_2$ (<i>a</i> -Mod.)	+ 204,5°
4. Propoxyverbindung	$C_{18}H_{31}NO_2$	+ 191,14°
5. Benzoyloxyverbindung	$C_{22}H_{31}NO_2$	+ 188,16°
6. Äthylenglykoxyverbindung	$C_{17}H_{29}NO_3$ (<i>a</i> -Mod.)	+ 152,2°
7. α -Propylenglykoxyverbindung	$C_{18}H_{31}NO_3$ (<i>a</i> -Mod.)	+ 139,76°
8. α -Propylenglykoxyverbindung	$C_{18}H_{31}NO_3$ (<i>b</i> -Mod.)	+ 126,88°
9. Äthylenglykoxyverbindung	$C_{17}H_{29}NO_3$ (<i>b</i> -Mod.)	+ 97,49°
10. Isoamyloxyverbindung	$C_{23}H_{35}NO_2$	+ 90,73°
11. Methoxyverbindung	$C_{16}H_{27}NO_2$ (<i>b</i> -Mod.)	+ 42,52°

Über die Salzsäureabspaltung aus dem β -Hydrochlornitrosit

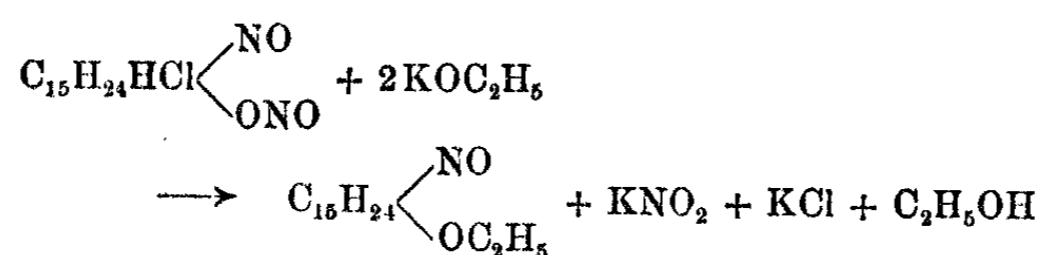
Wie früher mitgeteilt²⁾, wird das Hydrochlornitrosit aus dem blauen β -Nitrosit durch Einleiten von HCl-Gas in ätherischer Lösung in einer Ausbeute von 90% dargestellt. 1,5 g dieses Hydrochlornitrosits (Schmp. 140°) wurden in absolutem Holzgeist aufgeschlämmt und hierzu die für 2 Mol berechnete Menge KOH in Holzgeist allmählich gegeben. Die blauen Krystalle waren nach 3 Stunden verschwunden; aus der gelb gefärbten Lösung fiel ein grobkörniges Pulver aus, das aus $KNO_2 + KCl$ bestand. Aus dem Filtrat schied sich viel Öl, mit wenig Krystallen durchsetzt, ab. Die chlorfreien Krystalle schmolzen gereinigt bei 123° o. Z., $[\alpha]_D = +50,76^\circ$ (in Benzol). Die Verbindung scheint identisch zu sein mit dem „ β -Nitrosocaryophyllen“ (Schmp. 120—121° und $[\alpha]_D = +61,77^\circ$).³⁾ Wegen Materialmangels konnte eine Zeisel-Bestimmung nicht ausgeführt werden. Wurde an Stelle von Holzgeist Weingeist bei diesem Abspaltungsversuche genommen, so erhielten wir außer obigen Anteilen chlorfreie Krystalle, die, aus Weingeist

¹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 332 (1914).

²⁾ Ann. Chem. 388, 159 (1912); dies. Journ. 90, 326 (1914).

³⁾ Ann. Chem. 356, 12 (1907).

umkrystallisiert, bei 125,5° o. Z. schmolzen; sie waren in konzentrierter Salzsäure löslich, entfärbten Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig nicht und schienen optisch inaktiv zu sein. Alle diese Eigenschaften stimmen mit dem Äthoxynitrosocaryophyllen (Schmp. 125,5°) überein, der sich bei der Darstellung von α -Caryophyllennitrosochlorid aus dem α, β -Kohlenwasserstoffe in den Mutterlaugen neben dem bei 165° schmelzenden, stark rechts drehenden β -Äthoxynitrosocaryophyllen vorfindet.¹⁾ Beim Mischen der beiden, bei 125,5° schmelzenden Körper trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein; sie sind also als identisch anzusprechen. Die Abspaltung der Salzsäure aus dem β -Hydrochlornitrosit mittels äthylalkoholischen Kalis wäre demnach in folgender Weise zu formulieren:



Auffallend ist, daß diese Äthoxynitrosoverbindung vom Schmp. 125,5° Brom nicht addiert. Eine befriedigende Erklärung dafür ist zurzeit nicht möglich.

Über das Jodprodukt des blauen β -Nitrosits

Dieses prächtig rotgefärbte Produkt wurde in fast quantitativer Ausbeute bei der Einwirkung von 1 Atom Jod auf das blaue β -Nitrosit in Chloroformlösung erhalten.²⁾ An Stelle von Chloroform benutzten wir diesmal trocknen Tetrachlorkohlenstoff bzw. trocknen Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel. Bei der Zugabe von Jod konnte keine Temperaturänderung in der Reaktionsflüssigkeit festgestellt werden, auch keine HJ-Entwicklung. Molekulargewichtsbestimmungen des reinen Jodproduktes in Benzol und in Eisessig nach der Gefriermethode ergaben folgende Werte: in Benzol 324—387 (in 0,16—1,9 prozent. Lösungen) und in Eisessig 304—310 (in 0,79—91,2 prozent. Lösungen), ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{J}$ 406,9. Das Jodprodukt ist demnach als

¹⁾ Ann. Chem. 374, 111 (1910); v. Philipp, Inaug.-Diss. Leipzig 1910, S. 60 u. ff.

²⁾ Dies. Journ. [2] 90, 327 (1914).

monomolekular anzusprechen. Aus seinen Lösungen in Benzol und Eisessig kommt es unverändert wieder heraus. Diffuses Tageslicht verändert solche Lösungen nicht, im Gegensatz zum blauen β -Nitrosit. Weder durch Thiosulfat noch durch Stärkelösung läßt sich das Jod nachweisen. Metallisches Natrium ist in absolutem Äther ohne Einwirkung auf das gelöste Jodprodukt; dagegen wird durch alkoholische Silbernitratlösung das Jod als AgJ ausgefällt. Salzsäure läßt sich an das Jodprodukt unter folgenden Bedingungen anlagern. 2 g Jodnitrosit wurden in einer Waschflasche durch 30 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht; in diese Lösung, die dauernd auf -15° bis -20° gehalten wurde, ein langsamer Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet. Die rote ätherische Lösung schied nach wenigen Stunden einen graubraunen Niederschlag, der allmählich verschwand, als der Äther mit Salzsäuregas gesättigt war. Die Lösung erschien dann klar und rotorange gefärbt. Die Waschflasche mit dieser Lösung wurde fest verkorkt 3 Tage in den Eisschrank gestellt; der Äther darauf mittels Durchsaugens von trockner Luft entfernt. Der feste Rückstand wurde in absolutem Weingeist gelöst und aus dieser Lösung schieden sich schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, die aus Benzol in farblosen hexagonalen Prismen herauskamen; bei 141° sinterten sie unter Rotfärbung und schmolzen bei 143° unter Blasenentwicklung und Verfärbung von Dunkelrot in Schwarz.

0,1224 g gaben 6,9 ccm N bei 24° und 760 mm.

0,0978 g „ 0,0823 g [AgCl + AgJ].

0,0823 g [AgCl + AgJ] gaben, in Chloroform erhitzt, 0,0622 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{25}ClN_2O_3J$:		Gefunden:
N	6,32	6,48 %
J	28,63	28,52 „
Cl	8,00	7,77 „

Die Werte stimmen auf eine Verbindung, $C_{15}H_{24}HCIN_2O_3J$, die man als Hydrochlorcaryophyllenjodnitrosit bezeichnen kann, sie verhält sich gegen Bromeisessig gesättigt; $[\alpha]_{D_{20}} = +3,82^{\circ}$ (in 1,18 prozent. Benzollösung). Es hat den Anschein, als ob bei genügender Reinheit die Verbindung inaktiv ist. Wir nehmen an, daß die Salzsäure endocyclisch gebunden ist; ob hierbei die Brückenbindung, die das Semmlersche Ringsystem auf-

weist, in Mitleidenschaft gezogen wird, können erst weitere Untersuchungen entscheiden.

Im Gegensatz zum blauen β -Nitrosit ist das blaue β -Hydrochlorcaryophyllennitrosit (Schmp. 140°) nicht befähigt, Jod zu addieren. Löst man Hydrochlornitrosit in Chloroform, fügt die für 1 Atom berechnete Menge Jod in Chloroform gelöst und läßt nach 12 stündigem Stehen dieser Flüssigkeit das Lösungsmittel langsam verdunsten, so erhält man als Rückstand blaugrün gefärbte Krystalle, untermengt mit Jod. Nach Herauslösen des Jods mit Thiosulfatlösung bleiben blaue Krystalle und einige Körnchen Jod zurück. Durch Umkrystallisieren aus Essigester wurde die Substanz in Form blauer Nadeln vom Schmp. $139,5^{\circ}$ erhalten (Schmp. des Ausgangsmaterials 140°).

Als schlüssiger Beweis für die Annahme, daß in dem prächtig rotgefärbten Jodnitrosit die chromophere Gruppe, wie sie im blauen β -Nitrosit vorhanden ist, nicht mehr enthalten ist, gilt mir das spektroskopische Verhalten. Um dieses zu prüfen, wurden folgende Lösungen in Benzol von mir hergestellt:

1. eine 10 Prozent. vom blauen β -Nitrosit,
2. eine 14,5 Prozent. vom Jodnitrosit,
3. eine 0,25 Prozent. von Jod; eine 4,5 Prozent. Lösung war wegen der starken Jodfärbung nicht brauchbar.

Die genannten Lösungen wurden spektroskopisch in den bekannten Glaströgen mit planparallelen Wänden untersucht; die Schichtdicke betrug 4 mm bzw. 10,5 mm. Bemerkenswert war es schon, daß der Farbton der 14,5 Prozent. Jodnitrositlösung der gleiche war wie bei der 0,25 Prozent. Jodlösung. Die genannten drei Benzollösungen wurden in einem grad-sichtigen Spektroskope auf ihre Absorption untersucht; außerdem wurden durch Hintereinanderschalten der Jod- und der Nitrositlösung die Absorptionsverhältnisse geprüft. Das Spektralgebiet, in welchem Absorption stattfand, ist mit einem Striche — gekennzeichnet, das für Lichtstrahlen durchlässige Gebiet punktiert

Die Absorption der Jod- und der Jodnitrositlösung gleicht sich fast völlig; der einzige kleine Unterschied liegt darin, daß das Jodnitrosit etwa $\frac{1}{4}$ mehr im Grün absorbiert. Ganz ver-

Tabelle

Lösungen in Benzol:	Rot	Gelb	Grün	Biau	Violett
Jod -					
Jodnitrosit -					
Jod - + Nitrosit -					
Nitrosit -					

schieden davon ist das Bild, das die β -Nitrositlösung zeigt; hier wird Grün bis Violett durchgelassen.

Über die Überführung des blauen β -Nitrosits in das farblose und dessen Rückverwandlung in das blaue.

Die früher¹⁾ angegebene Darstellung des farblosen Nitrosits war folgende. Zu einer Aufschwemmung von 10 g blauem Nitrosit in 30 g Weingeist gibt man tropfenweise bei 0° so lange alkoholische Kalilösung, bis die blauen Nadelchen verschwunden sind. Man säuert vorsichtig mit verdünnter Essigsäure an, worauf nach Zugabe von Eiswasser zur Reaktionsflüssigkeit diese ausgeäthert wird. Die nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende Krystallmasse wird auf Ton gestrichen und darauf aus Petroläther umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 139—139,5° zu einer blaugrünen Flüssigkeit, die sich bald zersetzte. Das weiße Nitrosit zeigte in Benzol wie in Eisessig einfaches Molekulargewicht. Durch erneute Versuche wurde jetzt festgestellt, daß auch bei der kurz andauernden Einwirkung von Kali auf das blaue Nitrosit dem farblosen Nitrosit stets bestimmte Mengen des Äthoxynitrosokörpers vom Schmp. 165° beigemischt sind, der wie erwähnt (S. 72) bei 4—6 stündiger Kalibehandlung als stabiles Endprodukt entsteht. Für die Trennung der beiden Bestandteile kommt nur die fraktionierte Krystallisation aus niedrig siedendem Petroläther in Betracht. Die Ausbeute jedoch an

¹⁾ Ann. Chem. 356, 14 (1907).

dem farblosen Nitrosit ist recht gering, es besteht aus zarten Nadeln, die bei 134° unter starker Zersetzung schmelzen; $[\alpha]_{D,0} = +112^{\circ}$ (in 1,8 Prozent Benzollösung), früher $+120^{\circ}$ gefunden. Beim Verdunsten dieser Benzollösung, bei niedrigerer Temperatur, trat Blaufärbung der Flüssigkeit ein, ein Zeichen der beginnenden Rückverwandlung ins blaue Nitrosit. Wegen der geringen Ausbeute an reinem farblosen Produkt wurde die Umwandlung desselben an Mischprodukten verfolgt, also an Gemengen des farblosen Nitrosits mit wenig Äthoxynitrosokörpern, wie man sie erhält, wenn die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das blaue Nitrosit möglichst kurzdauernd ist. Dies konnte um so unbedenklicher geschehen, als von uns nachgewiesen wurde, daß der Äthoxynitrosokörper vom Schmelzpunkt 165° weder mit Benzol noch mit Eisessig die geringste Blaufärbung zeigt und im übrigen eine recht beständige Verbindung ist. Löst man ein solches Mischprodukt bei 30° in Eisessig, so tritt plötzlich eine starke Blaufärbung auf, deren Stärke sich nach dem Gehalte des Gemisches an farblosem Nitrosit richtet. Wenn man diese Essigsäurelösung eindunsten läßt, gelingt es, von den zuerst erscheinenden farblosen, hexagonalen Prismen des Äthoxykörpers blaue Krystalle abzutrennen. Eine Mischung dieser blauen Krystalle mit dem blauen β -Nitrosit vom Schmp. $113-114^{\circ}$ zu gleichen Teilen gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Zum Vergleiche wurde ein von Herrn A. Lewinsohn dargestelltes Nitrositpräparat herangezogen, das 1907 den Schmp. 139° zeigte und ein $[\alpha]_D$ von $+120^{\circ}$ besaß; die jetzt gefundenen Werte waren: Schmp. 132° und $[\alpha]_D = +103,3^{\circ}$. Bei der geschilderten Behandlung mit warmem Eisessig lieferte dieses Präparat gleichfalls neben dem Äthoxykörper blaue Nadeln, die bei 109° und gereinigt bis 112° u. Z. schmolzen. Mit blauem β -Nitrosit gemischt, gaben sie keine Schmelzpunktserniedrigung. Bei der Elementaranalyse wurden 10,12 % bzw. 9,83 % N gefunden, für $C_{15}H_{24}N_2O_3$ berechnen sich 10,02 % N. Der sicherste Beweis dafür, daß in dem blauen Umwandlungsprodukte das blaue β -Nitrosit vorlag, war die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$, das in 0,4729 Prozent Benzollösung, wie früher¹⁾ angegeben, $+1626^{\circ}$

¹⁾ Ann. Chem. 388, 161 (1912).

beträgt. Das gereinigte Umwandlungsprodukt, das den Schmelzpunkt 112° besaß, zeigte in einer 0,4104 prozent. Benzollösung $[\alpha]_D = +1447^{\circ}$.¹⁾ Auf Grund des vorstehenden Beobachtungsmaterials darf man mit Sicherheit behaupten, daß das farblose, monomolekulare Caryophyllennitrosit sich in das blaue β -Caryophyllennitrosit umwandeln läßt.

Verhalten der Caryophyllene gegen Natrium
und Amylalkohol (bearbeitet von Hacker)

α, β -Caryophyllen. Caryophyllen (aus Nelkenöl) wurde in der Weise der langsamen fraktionierten Destillation unterworfen, daß die niedrigst- und höchst siedenden Anteile weggelassen wurden; die mittleren Fraktionen destillierten wir nochmals im Vakuum: $\alpha_D = -7,63^{\circ}$, $d_{18^{\circ}} = 0,9037$, $n_{D,18^{\circ}} = 1,50318$, MR. = 66,75, ber. für $C_{15}H_{24} \bar{F}^2 = 66,13$. 4 g dieses so vorbereiteten α, β -Caryophyllens, in 40 g Amylalkohol gelöst, wurden im Ölbad auf etwa 120° erhitzt und hierzu allmählich 10 g Natrium gegeben unter Erhöhung der Ölbadtemperatur auf etwa 170° . Nachdem die gesamte Na-Menge zugefügt war, wurden zur völligen Umsetzung des Metalls 20 g Amylalkohol nach und nach zugesetzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit reichlich Wasser versetzt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis es nicht mehr alkalisch reagierte. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde durch Destillation vom Amylalkohol zum größten Teile befreit und der Kohlenwasserstoff im Vakuum fraktioniert destilliert (= 3,1 g Öl). Nach zweimaliger Rektifikation ging das Öl bei 126 bis $127^{\circ}_{16 \text{ mm}}$ über.

0,1252 g gaben 0,4049 g CO_2 und 0,1333 g H_2O .

	Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	$C_{15}H_{26}$:	Gefunden:
C	88,16	87,8	88,23 %
H	11,84	12,8	11,91 „

$d_{17,5^{\circ}} = 0,90454$, $n_{D,17,5^{\circ}} = 1,50233$, MR. = 66,60, ber. für $C_{15}H_{24} \bar{F}^2 = 66,13$. Aus den vorliegenden Daten tritt klar zutage, daß α, β -Caryophyllen durch Natrium + Amylalkohol unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht hydriert wird.

¹⁾ Als Natriumlampe wurde ein Beckmannscher Intensivbrenner mit Knallgaszuführung benutzt.

γ -Caryophyllen. Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus den Mutterlaugen von der Darstellung des blauen Nitrosits durch häufige fraktionierte Destillation, zuletzt über Natrium, gewonnen: $\text{Sdp.}_{19\text{mm}} = 130^\circ$, $d_{19^\circ} = 0,8974$, $\alpha = -21,85^\circ$, $\text{MR.} = 66,45$, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}^2 = 66,13$. 4 g wurden in der eben beschriebenen Weise mit Natrium und Amylalkohol behandelt und weiter verarbeitet. Das mit naszierendem Wasserstoff behandelte γ -Caryophyllen ging bei $139\text{--}140^\circ_{19\text{mm}}$ über.

0,1386 g gaben 0,4475 g CO_2 und 0,1468 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$:		Gefunden:
C	88,16	88,08 %
H	11,84	11,85 „

$d_{19^\circ} = 0,8965$, $\text{MR.} = 66,39$, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{F}^2 = 66,13$. Danach wird auch das γ -Caryophyllen durch Natrium und Amylalkohol nicht hydriert.

II. Santen.

Das Ausgangsmaterial stammte aus den Vorläufen bei der fraktionierten Destillation des ostindischen Sandelholzöles und war uns von den Firmen Schimmel & Co. und Heine & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Die Vorläufe wurden durch mehrmalige Destillation, zuletzt über Natrium, gereinigt und die optisch schwach aktiven Anteile von $\alpha = -0,2^\circ$ bis $-0,3^\circ$ ¹⁾ zu den folgenden Versuchen benutzt: $d_{20^\circ} = 0,865$ und $n_{D20^\circ} = 1,4663$.

Über das Verhalten des Santens gegen Mercuriacetat (bearbeitet von Pack)

Da sich bei Vorversuchen herausgestellt hatte, daß bei einer Temperatur von -5° sich Quecksilberadditionsverbindungen nicht ausschieden und bei einer Temperatur von 0° bereits Oxydation des Kohlenwasserstoffes auftrat, so wurde mit einem Überschusse von Mercuriacetat gearbeitet. 4–5 g Santen wurden mit 21–26 g Mercuriacetat in 10 prozent. wäßriger Lösung bei einer Temperatur von ungefähr 0° geschüttelt; hierbei schieden sich regelmäßig etwa 50% des angewandten Mercuriacetates als Mercuroverbindung aus. Von

¹⁾ Ganz reines Santen ist optisch inaktiv.

diesem Mercuroacetat wurde abfiltriert und das Filtrat in zweierlei Weise weiter verarbeitet: das eine Mal durch Ausäthern(1), das andere Mal durch Ausfällen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff(2).

1. Der Ätherauszug hinterließ beim Verdunsten ein braunes Öl zurück, das nach einigen Tagen Krystalle ansetzte. Diese, von den öligen Anteilen befreit, wurden aus Benzol oder auch aus Chloroform umkrystallisiert und stellten büschelförmig verwachsene Nadeln dar, die nach vorherigem Erweichen bei 126—127° klar schmolzen und, höher erhitzt, bei 154° zu einer festen weißen Masse erstarrten. Sie enthielten Quecksilber und gaben die Essigsäureprobe mit arseniger Säure.

0,2364 g gaben 0,1354 g HgS.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_8Hg$:		Gefunden:
Hg	50,33	50,47 %

Die Hg-Analyse spricht für eine Anlagerung von Mercuriacetat an Santen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_9H_{14}.OHHgCH_3COO$, sie verhält sich optisch inaktiv. Die alkoholische Lösung, in der bekannten Weise mit Jodkaliumlösung in geringem Überschusse versetzt, schied einen pulverförmigen, weißen Niederschlag ab, der in Benzol, Essigester und Chloroform löslich war. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisierte der Körper in der für manche Santenderivate charakteristischen Tannennadelform. Die optisch inaktiven Krystalle schmolzen nach vorherigem Erweichen bei 130—131° unter schwacher Gelbfärbung, bei 155° schied sich rotes Quecksilberjodid aus.

0,2146 g gaben 0,1074 g HgS.

0,1443 g „ 0,0720 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{14}.OHHgJ$:		Gefunden:
Hg	42,99	43,18 %
J	27,22	26,97 „

2. Das durch Schwefelwasserstoff ausgefällte Quecksilbersulfid betrug ungefähr 50% des angewandten Mercuriacetates. Das von Hg befreite Filtrat wurde ausgeäthert und der Äther verdunstet. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum von 24 mm destilliert, wobei ein Teil als klares Öl bei 89—90° übergang; der Rest sublimierte bei gesteigerter Temperatur als weiße krystallinische Substanz. Dieser fester Körper schmolz

bei 192—193° o. Z. und ist vermutlich identisch mit Santenglykol $C_9H_{14}(OH)_2$. Das bei 89—90°_{24 mm} übergangene Öl hatte folgende Zusammensetzung:

0,5380 g gaben 1,539 g CO_2 und 0,4958 g H_2O .

Berechnet für $C_9H_{14}O$: C 78,26 H 10,15 %

Wahrscheinlich ist dieses sauerstoffhaltige Derivat des Santens identisch mit der Verbindung, die Semmler¹⁾ aus dem Santenglykol durch verdünnte Schwefelsäure erhalten hatte und bei 76—80°_{10 mm} überging.

Über das Verhalten des Santens gegen alkoholisches Kali (bearbeitet von Schwechten)²⁾

Um zu prüfen, wie weit das Santenmolekül gegen Kali beständig ist, wurde der Kohlenwasserstoff ($Sdp_{15 mm} = 36—37°$, $\alpha = -0,10°$, $d_{20°} = 0,862$, $n_{D20°} = 1,46532$) mit 20 Prozent. alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden bei dem einen Versuche auf siedendem Wasserbade, bei dem anderen Versuche im Ölbad von etwa 180° erhitzt. Nach der üblichen Reinigung (Wasserdampfdestillation usw.) wurde das getrocknete Öl im Vakuum destilliert. Die physikalischen Daten waren: Siedepunkt_{15 mm} = 38—39°, $d_{20°} = 0,863$, $\alpha = -0,08°$ und $n_{D20°} = 1,46539$.

Das Santen wird also durch alkoholisches Kali unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur unwesentlich verändert.

Hydrierung des Santens mit Palladium nach Paal

Hydriert wurde in der Paalschen Schüttelente mit gereinigtem Wasserstoff, als Katalysator diente Calciumcarbonat mit einem Gehalt von 1 % Palladium, als Lösungsmittel Äthylalkohol (96 %). 5 g Santen ($\alpha = -0,20°$) in 35 ccm Weingeist gelöst, wurden mit 1 g des Katalysators versetzt. In der ersten Stunde fand lebhaft Absorption des Wasserstoffes statt, die nach weiteren 3 Stunden schwächer wurde, bis die theoretisch berechnete Menge erreicht war. Die alkoholische Lösung wurde nach Zusatz von viel Eiswasser ausgeäthert, der Äther mit

¹⁾ Ber. 41, 866 (1908).

²⁾ Die folgenden Abschnitte über Santen und seine Derivate sind gleichfalls von Herrn Schwechten bearbeitet worden.

Wasser gut gewaschen und getrocknet. Das abgeschiedene Öl ging bei 150—152° als farblose Flüssigkeit über.

0,1725 g gaben 0,5504 g CO₂ und 0,2000 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₆ :		Gefunden:
C	87,09	87,02 %
H	12,91	12,96 „

Es liegt demnach ein Dihydrosanten C₉H₁₆ vor: $d_{18,5^\circ} = 0,8712$, $n_{D18,6^\circ} = 1,4636$, MR. = 39,25, ber. für C₉H₁₆ = 39,36. Eine Lösung von Brom in Chloroform oder Eisessig wird nicht sofort entfärbt. Nimmt man als Lösungsmittel statt Alkohol absoluten Äther, so war die vollständige Hydrierung des Santens erst nach 8 Stunden beendet. Ein Dihydrosanten erhielten Semmler und Bartelt¹⁾ aus dem Diketon des Santens durch Reduktion mit Natrium und Alkohol; die physikalischen Daten waren: Sdp. 149—151°, $d_{20^\circ} = 0,875$, $n_{D20^\circ} = 1,4690$, MR. = 39,46, ber. für C₉H₁₆ = 39,36. Die Daten dieses Dihydrosantens und des von uns dargestellten stimmen gut überein.

Über Santenol

Darstellungsweisen des Santenols gibt es vier. Semmler und Bartelt stellten es aus der Teresantalsäure²⁾ dar; Aschan hydratisierte Santen sowohl nach dem Bertram-Walbaum'schen Verfahren als auch nach dem von ihm selbst eingeführten Verfahren mittels Äther-Schwefelsäure.³⁾ Nach dem letzteren erhielt er zwei isomere Santenole, die er α - und β -Santenol nennt. Einzelheiten hierüber fehlen in den Referaten, die Veröffentlichung dieser Arbeit ist an schwer zugänglicher Stelle erschienen.⁴⁾ Ein vierter Weg zur Darstellung des Santenols führt über das Camphenilol zum Isocamphenilol, dessen Identität mit Santenol von Komppa und Hintikka⁵⁾ nachgewiesen wurde. Der Schmelzpunkt des Santenols wird zu 91—92° (Semmler-Bartelt) und zu 97—98° (Aschan) angegeben.

¹⁾ Ber. 40, 4846 (1907).

²⁾ Ber. 40, 4466 (1907).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1919, I, 936.

⁴⁾ Medd. fr. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 5, No. 8 (1919).

⁵⁾ Ann. Chem. 387, 293 (1912).

Darstellung des Santenols. In die aus 8 g konzentrierter Schwefelsäure und 6 g absolutem Äther bereitete und stark gekühlte Mischung gaben wir langsam 9 g Santen unter weiterer Kühlung des Gemisches. Die bald einsetzende Temperatursteigerung ließen wir nicht höher als bis höchstens $+14^{\circ}$ gehen. Nach Zugabe der 9 g Santen blieb das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen, worauf in überschüssige Sodalösung gegossen wurde. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation ging ein Öl über, das z. T. bereits im Kühler zu einer weißen Masse erstarrte. Sie wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert. Schmp. 97° und Sdp. $195,5-196,5^{\circ}$.¹⁾

0,1701 g gaben 0,4803 g CO_2 und 0,1710 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$:		Gefunden:
C	77,14	77,01 %
H	11,43	11,24 „

Daß Santenol ein sekundärer Alkohol ist, zeigt sich an seinem Verhalten gegen Chromsäureanhydrid. Nach *Wienhaus*²⁾ reagieren mit CrO_3 nur tertiäre Alkohole unter Bildung von Chromsäureestern, sekundäre und primäre Alkohole sind dazu nicht befähigt. Wurden 3 g Santenol, gelöst in 15 ccm Petroläther, mit trockenem Chromtrioxyd öfters geschüttelt, so nahm der Petroläther nur einen gelblichen Farbton an. Wurde das Lösungsmittel vom Chromtrioxyd abgegossen und verdunstet, so verblieb ein dunkelbrauner Rückstand, der zum größten Teil aus unverändertem Santenol bestand (Schmp. 93° statt 97°), ein Chromsäureester hatte sich nicht gebildet.

Santennitrosit

Das Nitrosit wurde nach den Angaben *Müllers*³⁾ und *Aschans*⁴⁾ dargestellt; die Ausbeuten waren gut. Es zeigte sich aber, daß neben dem blauen Nitrosit regelmäßig kleine Mengen eines grün gefärbten Körpers entstanden, der durch seine Unlöslichkeit in Petroläther ausgezeichnet war. Durch Verreiben mit diesem Lösungsmittel konnte das Santennitrosit

¹⁾ Ein geringer Anteil des Öles ging bei der erstmaligen Destillation etwas höher über (β -Santenol?).

²⁾ Ber. 47, 322 (1914)

³⁾ Arch. d. Pharm. 238, 370 (1900).

⁴⁾ Ber. 40, 4920 (1907).

von der grünlich gefärbten Beimengung, von der weiter unten die Rede sein wird, so ziemlich befreit werden; es wurde dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form blauer prismenförmiger Krystalle rein erhalten, der Schmelzpunkt jedoch schwankte aus unerklärlichen Gründen oftmals zwischen 123° bis 126° , durchschnittlich wurde er zu 124° bis 125° gefunden. Wie der blaue Caryophyllennitrosit auf sein Verhalten gegen verschiedene Reagenzien von uns untersucht worden ist, so wurde auch das blaue Santennitrosit in dieser Weise geprüft.

Verhalten gegen Kalilauge

a) Äthylalkoholische Kalilauge. 7 Prozent. Lauge verändert bei dreistündiger Einwirkung das Nitrosit nur wenig. Wendet man 20% an und läßt die Mischung bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, so entsteht eine dunkelbraun gefärbte Lösung. Sie wurde unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure angesäuert und mit Eiswasser versetzt. Die milchige Trübung wurde ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein mit Öl durchsetzter, brauner Krystallbrei zurück, der nach dem Trocknen auf Ton aus Weingeist unter Anwendung Merckscher Tierkohle umkrystallisiert wurde. Die farblosen Krystalle schmolzen bei 105° u. Z.

0,1628 g gaben 0,3247 g CO_2 und 0,1065 g H_2O .

0,1651 g „ 20,35 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$:		Gefunden:
C	54,54	54,39 %
H	7,07	7,31 „
N	14,14	13,96 „

Die Werte stimmen auf ein Santennitrosit. Der Nachweis auf eine Äthoxygruppe nach der Zeiselschen Methode fiel negativ aus. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Eisessig ergab Werte von 209—227, in Benzol 305—339, berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ 198. Das Nitrosit dürfte demnach als monomolekular zu bezeichnen sein.

b) Methylalkoholische Kalilauge. Diese wirkt in 7 Prozent. Lösung noch schwächer ein. Umsetzung des Santennitrosits trat erst dann ein, als es mit 8 Prozent. Lauge auf etwa 90° $1\frac{1}{4}$ Std. erhitzt wurde; es entstand eine dunkel-

braune Lösung, die, wie unten angegeben, weiter behandelt wurde. Die reinen Kristalle schmolzen bei $103,5^{\circ}$ bis 104° . Günstiger ist es, Lauge von etwa 15% anzuwenden und das Gemisch stehen zu lassen, bis die blaue Nitrositfärbung verschwunden ist. Schmelzpunkt der reinen Krystalle 104° . Diese gaben bei der Elementaranalyse gleichfalls auf $C_9H_{14}N_2O_3$ stimmende Werte.

Verhalten des blauen Nitrosits gegen Salzsäure,
Brom und Jod

Salzsäure. Nitrosit, in absolutem Äther gelöst, nimmt trockenes Salzsäuregas nicht auf, erst dann, wenn Weingeist als Lösungsmittel benutzt wird. Zu dem Zwecke wurde eine Lösung von 4 g Nitrosit in 15 ccm 96 procent. Weingeist bei Zimmertemperatur trockenes Salzsäuregas eingeleitet; die Lösung nahm Grünfärbung an. Das Reaktionsgemisch wurde gut verschlossen 3 Tage stehen gelassen, wobei die Grünfärbung allmählich abbläht und schließlich in Gelb überging. Der Weingeist wurde möglichst schnell abgedunstet und das feste Reaktionsprodukt von den flüssigen Anteilen getrennt. Da ein Umkrystallisieren wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz nicht angängig war, wurde sie mit gut gekühltem Weingeist ausgewaschen; die Krystalle schmolzen bei 98° u. Zers.

0,1690 g gaben 0,2827 g CO_2 und 0,1007 g H_2O .
0,1711 g „ 17,25 ccm N bei 18° und 772 mm.
0,1536 g „ 0,0941 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{14}ClN_2O_3$:		Gefunden:
C	46,05	45,62 %
H	6,39	6,66 „
N	11,94	11,77 „
Cl	15,13	15,15 „

Es liegt eine Verbindung vor, dessen Zusammensetzung einem Santennitrosithydrochlorid entspricht. Weingeistige Silbernitratlösung fällt aus dieser Verbindung sofort die Salzsäure. Da die Blaufärbung verschwunden ist, kann man annehmen, daß die Nitrosogruppe des blauen Nitrosits nicht mehr vorhanden sein dürfte. Ob weitere Veränderungen bei der Salzsäure-

anlagerung stattgefunden haben, können dahingehende Versuche erst entscheiden.

Brom und Jod. Additionelle Verbindungen mit diesen beiden Halogenen wurden nicht erhalten, im Gegensatz zum blauen Caryophyllennitrosit, wo man bekanntlich leicht zu solchen Anlagerungsverbindungen gelangt.

Hydrierung mit Palladium nach Paal.

Eine Lösung von 3 g blauem Nitrosit in 30 ccm Weingeist wurde in der Schüttelente mit reinem Wasserstoff behandelt, als Katalysator dienten auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladium. In den ersten 3 Stunden wurde Wasserstoff in einem gleichmäßigen Tempo aufgenommen, darauf langsamer, bis nach 6 Stunden Einleiten die Aufnahme als beendet angesehen werden konnte. Die blaue Farbe der Lösung war in Gelb umgeschlagen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein etwa 2 $\frac{1}{2}$ g betragender Krystallbrei zurück, der, aus Weingeist umkrystallisiert, prismenförmige Aggregate vom Schmp. 87° bis 88° ergab. In den üblichen organischen Lösungsmitteln war der Körper leicht löslich.

0,1692 g gaben 0,3351 g CO₂ und 0,1236 g H₂O.
0,1796 g „ 22,18 ccm N bei 20° und 760 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₃ :	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ :	Gefunden:
C	54,00	53,46	54,01 %
H	8,00	8,91	8,17 „
N	14,00	13,86	14,05 „

Dem Hydrierungsprodukte ist demnach die Zusammensetzung C₉H₁₆N₂O₃ zuzuschreiben, d. h. es sind 2 Atome Wasserstoff vom Santennitrosit aufgenommen worden, die, wie das Verschwinden der Blaufärbung anzeigt, in die N₂O₃-Gruppe eingetreten sein müssen.

Verhalten des blauen Nitrosits bei der Belichtung

Wurde eine Lösung dieses Nitrosits in Benzol oder in Weingeist dem gedämpften Sonnenlichte ausgesetzt, so trat in beiden Fällen Entfärbung der blauen Lösung ein. Bei Anwendung von Benzol war die Ausbeute am krystallinen Pro-

dukte so gering, daß von einer näheren Untersuchung der entstandenen Krystalle abgesehen werden mußte. Aus der belichteten weingeistigen Lösung wurde ein gelblichweißer Krystallbrei erhalten, der nach Reinigung aus Weingeist in Form feiner Nadelchen herauskam. Schmp. 216° u. Zers.

0,1801 g gaben 0,3321 g CO_2 und 0,1036 g H_2O .
0,1694 g „ 18,93 ccm N bei 20° und 766 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$:		Gefunden:
C	50,46	50,29 %
H	6,54	6,74 „
N	13,08	12,82 „

Nach den Analysen liegt eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$, vermutlich ein Nitrosat, vor.

Über das grüne Nitrosit

Beim Reinigen des blauen Nitrosits mittels Petroläthers wird, wie oben erwähnt, eine grüne Substanz ausgezogen, welche eine etwas klebrige Beschaffenheit hat und aus Weingeist umkrystallisiert wurde. Sie bildete grüne tannennadel-förmige Gebilde, die sich durch einen nicht ganz konstanten Schmelzpunkt auszeichneten; durchschnittlich wurde er bei 127° bis 128° u. Zers. gefunden, öfters auch etwas niedriger.

0,1538 g gaben 0,3067 g CO_2 und 0,0996 g H_2O .
0,1601 g „ 19,81 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$:		Gefunden:
C	54,51	54,38 %
H	7,10	7,24 „
N	14,13	14,07 „

Hiernach liegt in dem grünen Körper ein Nitrosit vor, das sich nach einer Gefrierpunktsbestimmung in Benzol monomolekular verhält: gefundenes Molekulargewicht 229—249, berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ 198. Dieses grüne Nitrosit wird durch alkoholisches Kali wie das blaue Santennitrosit in die weiße Modifikation vom Schmp. 104° übergeführt. Da der Schmelzpunkt des grünen Nitrosits nicht konstant gefunden wurde, so liegt die Vermutung nahe, daß die Verbindung nicht einheitlich zusammengesetzt ist (Gemisch zweier isomeren Nitrosite?). Aus den Arbeiten von Aschan, Komppa-Hintikka,

Meerwein¹⁾ wissen wir, daß Übergänge von der Camphenilenreihe zu Isocamphenilenverbindungen bestehen. Es wäre hier auf das von Komppa und Hintikka dargestellte Camphenilennitrosit $C_9H_{14}N_2O_3$ ²⁾ hinzuweisen, das aus blaugrünen Prismen vom Schmp. 122° besteht. In Hinblick auf das knappe Versuchsmaterial mag dieser Hinweis genügen.

III. Über den Isocaryophyllenalkohol

Hydrierungsversuch (bearbeitet von E. Ober)

Hierzu wurde der nach dem Bertram-Walbaumschen Verfahren aus α, β -Caryophyllen dargestellte Isocaryophyllenalkohol (Schmp. $94-95^\circ$) benutzt und mit Wasserstoff unter Anwendung von Palladium nach Paal behandelt. Eine Wasserstoffaufnahme konnte nicht festgestellt werden.

Darstellung des α - und β -Isocaryophyllenalkohols nach Asahina und Tsukamoto³⁾ (bearbeitet von Schwechten)

Zu einem Gemische von 279 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g absolutem Äther wurden allmählich 50 g Caryophyllen unter Kühlung gegeben in der Weise, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht höher als bis $+12^\circ$ stieg. Die zähe weinrote Flüssigkeit wurde darauf 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann unter Kühlung in überschüssige Sodalösung gegossen. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf übergetrieben, wobei er z. T. schon im Kühler erstarrte. Aus Weingeist umkrystallisiert, zeigte der β -Isocaryophyllenalkohol (denn nur dieser geht bei der Wasserdampfdestillation über), den Schmelzpunkt 95° und $[\alpha]_{D_{10}} = -5,86^\circ$, er gab mit dem nach dem Bertramschen Verfahren dargestellten Alkohol keine Schmelzpunkterniedrigung. In dem sodahaltigen Kolbenrückstände von der Wasserdampfdestillation ist der α -Isocaryophyllenalkohol enthalten. Man säuert mit

¹⁾ Ann. Chem. 405, 129 (1914).

²⁾ Ann. Chem. 387, 293 (1912).

³⁾ Die Originalarbeit (Journ. Pharm. Soc. Japan, Juni 1922) wurde uns in dankenswerter Weise von der Firma Schimmel & Co. zur Einsicht überlassen.

Schwefelsäure an und behandelt wieder mit Wasserdampf. In geringen Mengen geht ein gelbliches Öl über, das im Gegensatz zu Asahina und Tsukamoto durch Abkühlung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Öl wurde deshalb in Weingeist gelöst und mit Wasser versetzt und dann mit Natriumnitrat, worauf der α -Isocaryophyllenalkohol in fester Form erhalten wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther zeigte er den Schmelzpunkt 116—117° (in Übereinstimmung mit Asahina und Tsukamoto); der Alkohol war optisch inaktiv. Aus 150 g Caryophyllen wurden 4 g Rohausbeute erhalten, die Ausbeute von Asahina und Tsukamoto betrug etwa 5 g aus 100 ccm Kohlenwasserstoff.

Verhalten gegen Chromsäureanhydrid

α -Isocaryophyllenalkohol. Wurde dieser in Petrolätherlösung mit Chromsäureanhydrid wie oben beim Santenol (S. 115) angegeben, behandelt, so nahm der Petroläther eine ganz schwach gelbe Färbung an, die sich aber nicht weiter vertiefte. Nach dem Verdunsten des Petroläthers wurde der α -Isocaryophyllenalkohol unverändert wiedergewonnen. Das Verhalten spricht gegen die Annahme eines tertiären Alkohols, sofern nicht sterische Behinderung in Frage kommt.

β -Isocaryophyllenalkohol. Wurde der β -Alkohol mit Chromsäureanhydrid in der geschilderten Weise angesetzt, so nahm die Petrolätherlösung beim Schütteln sofort eine gelbe Farbe an, die bald in Tiefrot überging. Von dem teilweise zerflossenen Chromsäureanhydrid wurde abgegossen, beim Verdunsten der Petrolätherlösung schieden sich tafelförmige rote Krystalle ab, die, aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert, bei 116° u. Zers. schmolzen.

0,1628 g gaben 0,0233 g Cr_2O_3 .

Berechnet für $(\text{C}_{15}\text{H}_{26})_2\text{CrO}_4$:

Cr 9,88

Gefunden:

9,79 %

In trockener Luft waren die Krystalle ziemlich beständig, an feuchter zersetzten sie sich bald. Da dieser α -Isocaryophyllenalkohol mit dem schon lange bekannten Isocaryophyllenalkohol (Isocaryophyllenhydrat, Caryophyllenalkohol) vom Schmp. 95°

identisch ist, so steht mit Sicherheit fest, daß dieser Alkohol tertiärer Natur ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, für die Unterstützung dieser Untersuchungen mit Geldmitteln meinen verbindlichsten Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Japanausschuß der Notgemeinschaft auszusprechen, desgleichen den Firmen Schimmel & Co., Heine & Co. und Sachsse & Co. Durch Überlassung von Ausgangsmaterial, besonders von Caryophyllen und Santen seitens der genannten Firmen in den letzten 2 Jahren, war es mir möglich, meine wissenschaftlichen Untersuchungen ohne Unterbrechung fortzusetzen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg

182. Über die Bildung von Chloralkylsulfoxyd
aus Rohacetylen und Chlor

Von

Ernst Müller und Heinrich Metzger

(Eingegangen am 17. Juli 1926)

Zur technischen Reinigung des Rohacetylen von beigemengtem Phosphor- und Schwefelwasserstoff wird das Gas mit verdünntem Chlorwasser gewaschen. Die hierfür verwendeten Apparate bleiben wochenlang im Betrieb und in dieser Zeit sammelt sich am Boden derselben eine braune, unangenehm riechende Masse an, welche uns von den Dr. Alexander Wacker-Werken in München-Burghausen in größerer Menge zur Untersuchung zur Verfügung gestellt wurde.

Das braune Produkt bestand größtenteils aus Eisenchlorür und Kieselsäure neben etwa 20% organischer Substanz. Kocht man das Ausgangsmaterial, nachdem es zuvor durch mehrmaliges Ausziehen mit kaltem Wasser vom Eisenchlorür befreit wurde, einige Minuten mit Wasser auf und filtriert von Ungelöstem ab, so erhält man beim Abkühlen des Filtrats eine schön krystallisierende weiße Substanz vom Schmp. 121°.

Aus dem Rückstand lassen sich durch Ausziehen mit Alkohol oder Benzol noch andere Kohlenstoff enthaltende Verbindungen gewinnen, die jedoch wegen ihrer geringen Menge und ihrer unangenehmen Eigenschaften — übelriechende ölige Schmierer — nicht weiter untersucht wurden. Die qualitative Untersuchung der Verbindung vom Schmp. 121° ergab die Anwesenheit von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor.

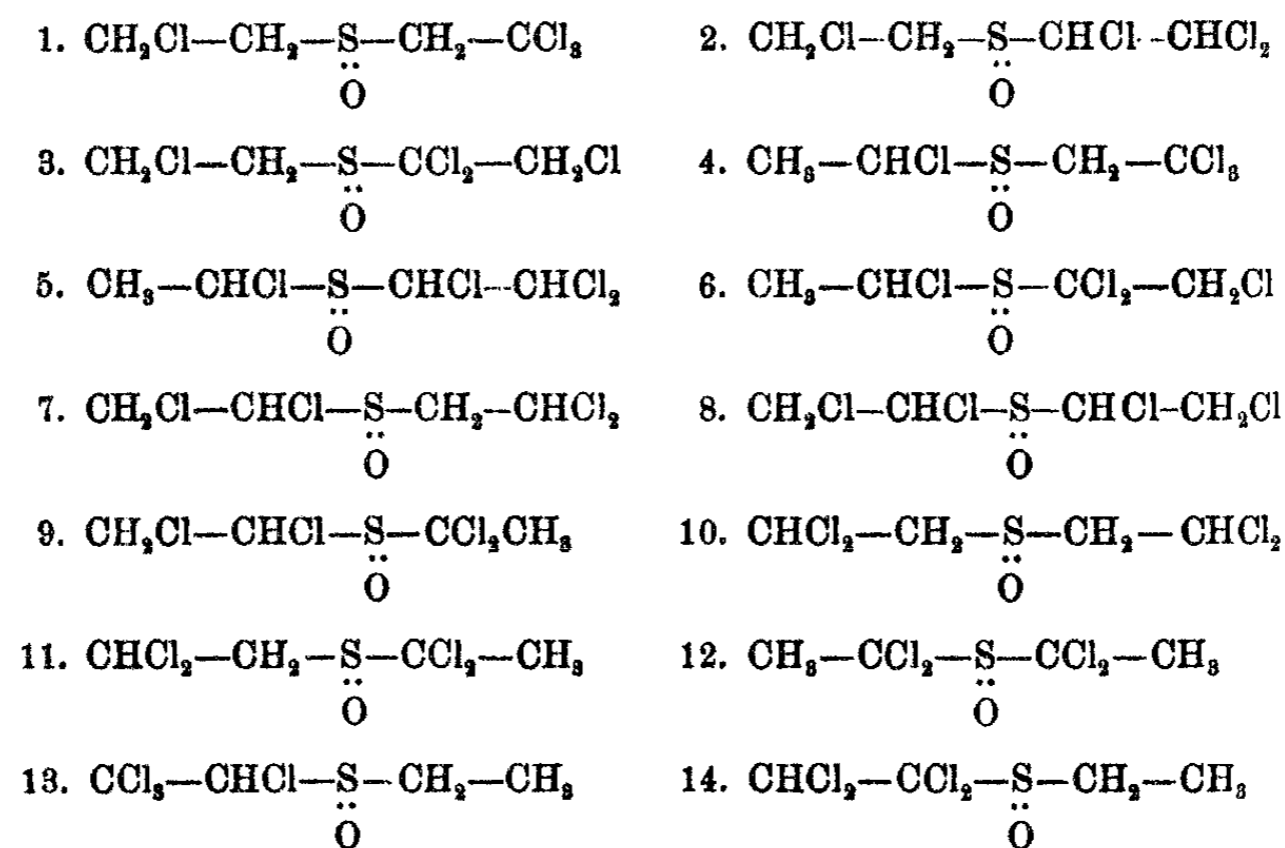
Die quantitative Analyse lieferte das Verhältnis der Atome C:H:Cl:S:O wie 4:6:4:1:1. Der Substanz kommt somit die Bruttoformel $(C_4H_6OCl_4S)_x$ zu. Die Molekulargröße der Ver-

bindung wurde zu 231 ermittelt. Für die Formel $C_4H_6OCl_4S$ berechnet sich das Molekulargewicht 243,6. Die weiße Substanz besitzt somit die einfache Molekulargröße.

Aufklärung der Konstitution der Verbindung von
der Formel $C_4H_6OCl_4S$

Die im Molekül enthaltenen 4 Atome Kohlenstoff und der Gehalt an Schwefel lassen zunächst vermuten, daß es sich bei der Substanz um ein Derivat des Thiophens handeln würde. Für die 6 Wasserstoffatome und die 4 Chloratome stehen jedoch im Thiophen, wie auch im Hydrothiophen, nicht genügend Affinitäten zur Verfügung. Dasselbe gilt auch für das Thioxan.

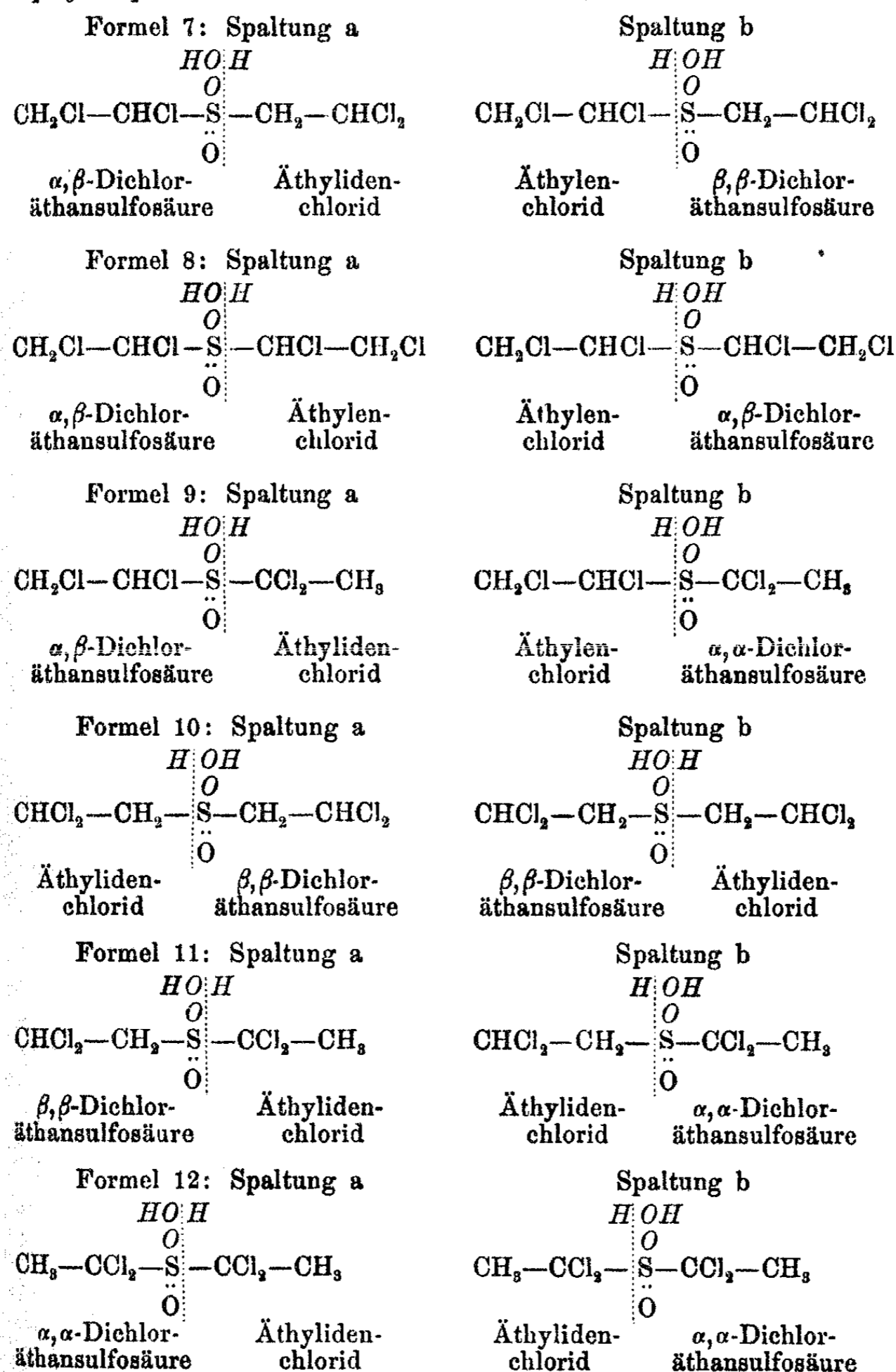
Als wahrscheinlichster Ausdruck für die Konstitution der Substanz bleibt somit nur eine Formel mit offener Kette. Nachstehende Formelbilder sind möglich:



Durch Ermittlung der Spaltungsprodukte hofften wir die Formel, welche der Substanz vom Schmp. 121° zukommt, ermitteln zu können.

Wie bei der Beschreibung der Versuche näher ausgeführt werden wird, wurde bei der Spaltung und Oxydation der Substanz mit Kaliumpermanganat dichloräthansulfosaures Kalium erhalten, ein Produkt, dessen Entstehung sich nicht mit den Formeln 1, 2, 3, 4, 5, 6, 13 und 14 in Einklang bringen läßt.

Nachstehend geben wir eine Aufstellung der theoretisch möglichen Spaltungsprodukte einer Substanz von der Formel $C_4H_6OCl_4S$ und den Konstitutionen 7, 8, 9, 10, 11, 12.



Berücksichtigt man, daß die Verbindung von der Formel $C_4H_6OCl_4S$ aus Acetylen und Chlor entstanden ist, so folgt, daß sich an jedem Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom befinden muß. Die Gruppierung CH_3-CCl_2- ist daher nicht wahrscheinlich. Auch aus der Synthese der Verbindung über β,β -Dichlordiäthylsulfid (siehe später) ergibt sich mit Sicherheit, daß in β,β -Stellung mindestens je ein Chloratom sitzen muß, eine Bedingung, welche die Gruppierung CH_3CCl_2-S- nicht erfüllt. Eine solche Gruppierung findet sich in den Formeln 9, 11 und 12; sie fallen somit gleichfalls aus. Es bleiben daher nur noch die Formeln 7, 8 und 10 übrig. Bei der Oxydation konnte wohl das eine Spaltungsprodukt, die Dichloräthansulfosäure isoliert werden, aber es gelang nicht das andere Spaltungsprodukt, Äthylenchlorid bzw. Äthylidenchlorid zu fassen; nur Kohlendioxyd wurde gefunden. Dieser Befund spricht dafür, daß das zweite Spaltungsprodukt Äthylenchlorid und nicht Äthylidenchlorid war. Letzteres hätte bei der Oxydation die beständigere Essigsäure liefern müssen. Den besten Ausdruck für die Konstitution der Substanz vom Schmp. 121° gibt somit das Formelbild 8; sie ist demnach $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd. Die von uns bei der Spaltung erhaltene α,β -Dichloräthansulfosäure erwies sich als identisch mit der von Spring und Winssinger¹⁾ beschriebenen Verbindung; auch sie nehmen darin die α,β -Stellung der beiden Chloratome als die wahrscheinliche an.

Um näheren Aufschluß über die Stellung der Chloratome in der Verbindung $C_4H_6OCl_4O$ zu erhalten, untersuchten wir die Einwirkung halogenabspaltender Mittel. Beim Erwärmen der Verbindung mit Silbernitratlösung scheidet sich wohl Chlorsilber ab, aber fast gleichzeitig bildet sich auch unter Zersetzung der Substanz schwarzes Schwefelsilber. In ähnlicher Weise wirkt auch Silberoxyd auf die Substanz ein.

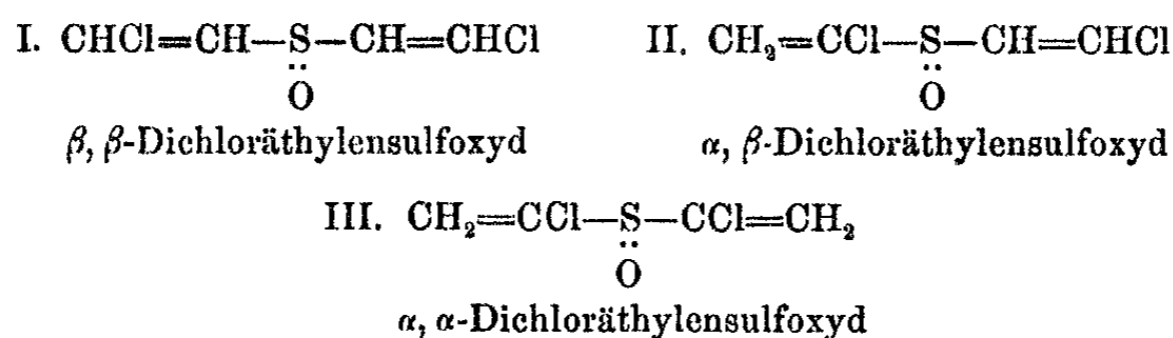
Beim Erwärmen der Verbindung mit einem Überschuß von Sodalösung oder von Natronlauge wird dieselbe unter Abscheidung von Kohlenstoff vollständig zerstört. Gibt man jedoch nur so viel Alkali zu, daß pro Mol. Tetrachlordiäthylsulfoxyd zwei Moleküle Salzsäure abgespalten werden können, so gelingt

¹⁾ Ber. 15, 446 (1892).

es ein Öl zu isolieren, das man mit Wasserdampf übertreiben und im Hochvakuum destillieren kann.

Die Analyse des bei 59° unter 0,1 mm Druck übergegangenen farblosen Öles lieferte das Verhältnis C:H:Cl:S:O wie 4:4:2:1:1. Die Bruttoformel der Verbindung ist somit $C_4H_4OCl_2S$.

Das Öl enthält also zwei Moleküle Salzsäure weniger als das Ausgangsmaterial. Die Entziehung von zwei Molekülen Salzsäure aus der Formel des $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyds kann man in verschiedener Weise vornehmen, je nachdem man sie einem dem Schwefelatom benachbarten, oder von ihm entfernteren Kohlenstoffatom entnimmt. Es ergeben sich so drei Formelbilder:



Eine Entscheidung darüber, welche der drei Formeln dem Öl zukommt, ließ sich nicht treffen; am wahrscheinlichsten ist wohl die Formel I.

Reaktionen des Dichloräthylensulfoxyds

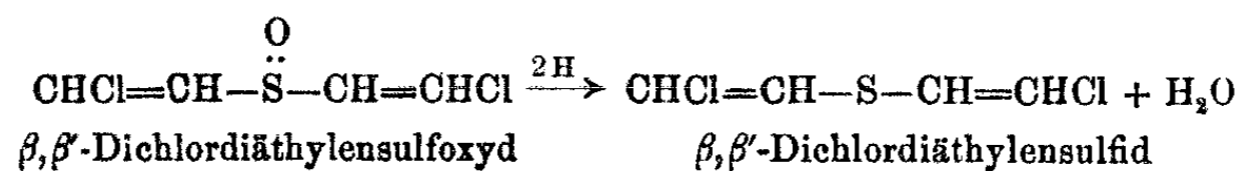
Mit Chlor sowie mit Brom reagiert die Substanz, wie zu erwarten war, äußerst lebhaft unter Bildung furchtbar unangenehm riechender öliger Produkte, die jedoch nicht in reiner Form isoliert werden konnten. Salzsäure konnte trotz vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen nicht mehr angelagert werden.

Beim Schütteln des Öles mit konzentriertem Ammoniak oder mit Anilin in der Kälte bildeten sich braune, flockige Niederschläge, die jedoch zur Analyse nicht gereinigt werden konnten, weil sie in allen Lösungsmitteln unlöslich waren.

Dichloräthylensulfoxyd wird von Kaliumpermanganat sofort unter Entfärbung bis zur Kohlensäure oxydiert. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert die Substanz gleichfalls, unter Bildung eines fast farblosen Öles.

Die bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure entstandenen Öle konnten wir nicht näher untersuchen, weil uns das Ausgangsmaterial nicht in genügend großer Menge zur Verfügung stand; es konnte auch von der oben erwähnten Firma nicht nachgeliefert werden, weil diese Firma die Reinigung des Acetylens in anderer Weise durchführte, bei welcher sich das von uns untersuchte Produkt nicht mehr bildete. Um das β, β' -Dichlordiäthylensulfoxyd näher charakterisieren zu können, versuchten wir dasselbe zu dem entsprechenden Thioäther zu reduzieren. Metallisches Natrium wirkte auf das in absolutem Äther gelöste Öl nicht ein; bei Verwendung von feuchtem Äther als Lösungsmittel, gelang es die Verbindung teilweise zu reduzieren: In kleiner Menge wurde ein Öl vom Sdp. 75—80° (16 mm) erhalten; die Hauptmenge ging bei 100—105°, dem Siedepunkt des unveränderten Ausgangsmaterials, über.

Am besten gelang die Reduktion mittels Zinkstaub und Schwefelsäure. Man erhält so ein zwischen 65—75° (14 mm) siedendes Öl, dessen Analysen auf die Formel $C_4H_4Cl_2S$ stimmten; dem Dichlordiäthylensulfoxyd wurde somit bei der Reduktion nur der Sauerstoff entzogen, während merkwürdigerweise die Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen erhalten blieben.

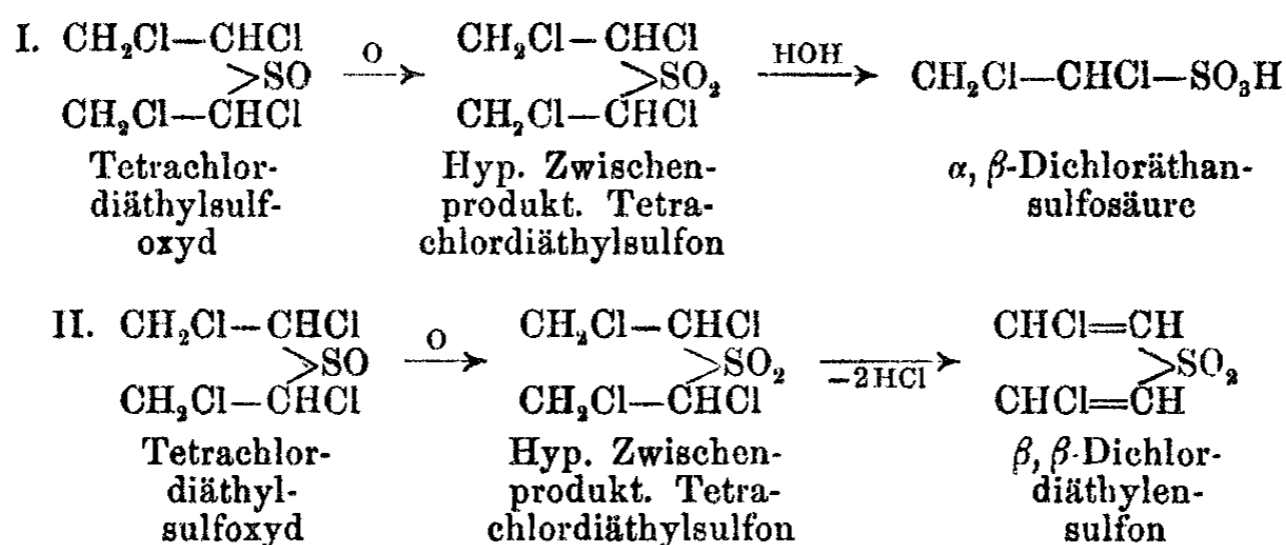


Unsere Versuche, an die Doppelbindungen Wasserstoff anzulagern unter Verwendung von Katalysatoren, führten gleichfalls nicht zum Ziel, wahrscheinlich weil dieselben infolge des Schwefelgehaltes der Substanz vergiftet wurden.

Oxydation des Tetrachlordiäthylsulfoxyds

Man hätte erwarten sollen, daß sich das Sulfoxyd glatt zum entsprechenden Sulfon oxydieren ließe. Die Reaktion verlief jedoch in anderer Weise: außer dem Spaltungsprodukt des zu erwartenden Sulfons, der Dichloräthansulfosäure, wurde ein um zwei Moleküle Salzsäure ärmeres Sulfon von der

Formel $(\text{CHCl}=\text{CH})_2\text{SO}_2$ erhalten. Die Reaktionen lassen sich wie folgt formulieren:



Beide Oxydationsreaktionen gelingen am besten mittels Kaliumpermanganat. Arbeitet man mit einem großen Überschuss desselben, so erfolgt die Oxydation nach Formel I; es hinterbleibt nur α, β -dichloräthansulfosaures Kalium, verwendet man wenig mehr, als die berechnete Menge an Kaliumpermanganat, so geht die Reaktion im wesentlichen nach Formel II unter Bildung von β, β' -Dichlordiäthylensulfon.

α, β -dichloräthansulfosaures Kalium wurde schon früher von Spring und Winssinger¹⁾ auf anderem Wege dargestellt; es erwies sich als identisch mit dem von uns erhaltenen Salz.

β, β' -Dichlordiäthylensulfon ist ein farbloses, die Augen sehr stark zu Tränen reizendes Öl, das unter 0,3 mm Druck bei 63° siedet.

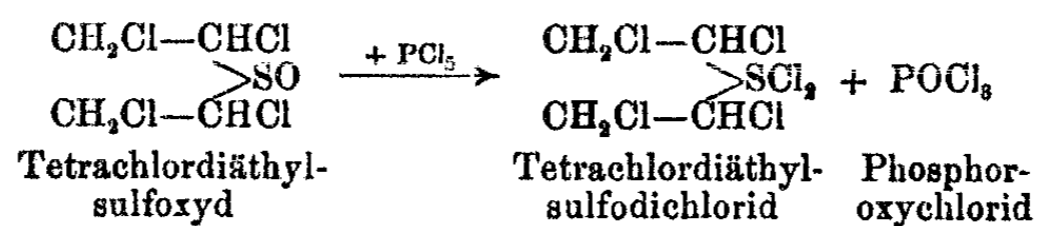
Konzentrierte Salpetersäure oxydiert Tetrachlordiäthylsulfoxyd in der Kälte nicht; bei vorsichtigem Erwärmen löst es sich unverändert darin auf und auf Zusatz von Wasser fällt das Sulfoxyd wieder aus. Wahrscheinlich bildet dasselbe mit Salpetersäure eine Anlagerungsverbindung, wie man sie auch von anderen Sulfoxyden kennt.²⁾ Bei stärkerem Erhitzen des Sulfoxyd-Salpetersäuregemisches erfolgt unter Entwicklung brauner Dämpfe starke Oxydation; es bildet sich ein Öl, das wir aber aus Mangel an Ausgangsmaterial nicht näher untersuchen konnten.

¹⁾ Ber. 15, 445 (1882).

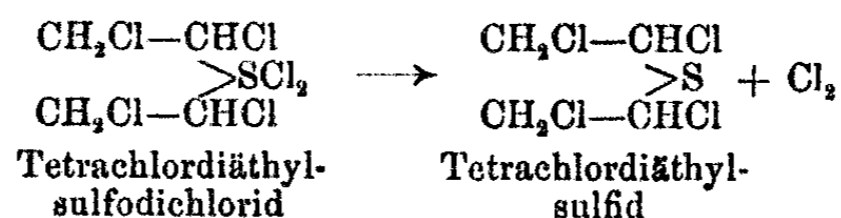
²⁾ Beckmann, Dies. Journ. [2] 17, 473 (1878).

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf
Tetrachlordiäthylsulfoxyd

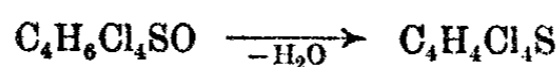
Mischt man trockenes Tetrachlordiäthylsulfoxyd mit fein gepulvertem Phosphorpentachlorid, so verflüssigt sich das Gemisch nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Öl, das im Vakuum (11,5 mm) zwischen 98 und 105° überging. Da bei der Destillation geringe Zersetzung — Salzsäureabspaltung — eintrat, blieben die Analysen nicht mehr in den sonst üblichen Fehlergrenzen, doch ergaben die Analysen einwandfrei das Verhältnis C:Cl:S wie 4:4:1. Die Zahl der Wasserstoffatome konnte 6 oder 4 sein; der Verbindung kommt somit entweder die Formel C₄H₆Cl₄S oder C₄H₄Cl₄S zu. Nimmt man die erste Formel als die wahrscheinlichere an, so wäre dem Ausgangsmaterial nur ein Atom Sauerstoff entzogen worden, ohne daß an dessen Stelle Chlor in das Molekül eingetreten wäre, entsprechend nachstehender Formulierung:



Aus dem zunächst entstandenen Tetrachlordiäthylsulfodichlorid konnte sich dann unter spontaner Abspaltung von zwei Atomen Chlor das $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfid bilden:

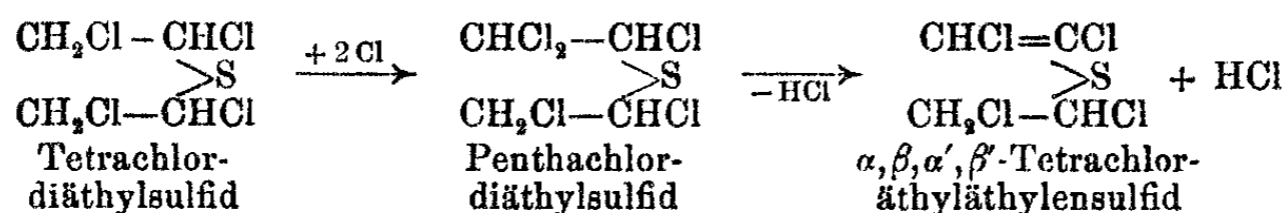


Nach der zweiten Formel hätte das Phosphorpentachlorid einfach wasserentziehend gewirkt:

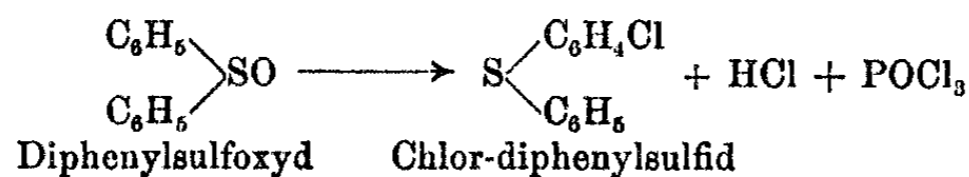


Man könnte sich aber auch denken, daß das bei der oben gegebenen Formulierung entstehende Chlor sofort weiter chlorierend auf zunächst entstandenes Tetrachlordiäthylsulfid wirkte, unter Bildung eines fünffach gechlorten Thioäthers;

Abspaltung von einem Molekül Salzsäure würde dann gleichfalls zu der Formel $C_4H_4Cl_4S$ führen:



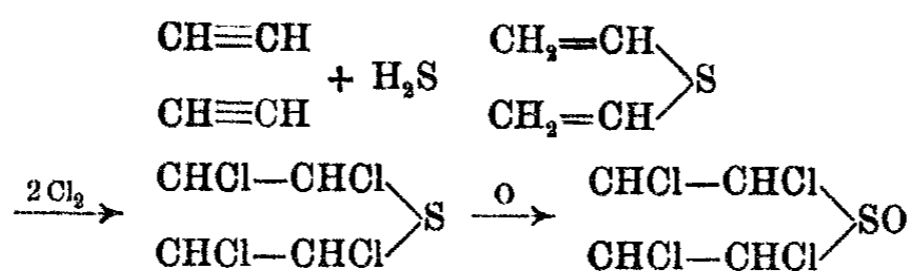
Diese Formulierung ist analog derjenigen, welche Michaelis und Godchaux¹⁾ bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylsulfoxyd geben; sie „verläuft im wesentlichen nach der Gleichung:



Man kann wohl annehmen, daß zuerst $(C_6H_5)_2SCl_2$ entsteht, daß aber das am Schwefel nur lose gebundene Chlor sofort chlorierend auf ein Phenyl einwirkt.“

Versuche zur Synthese
von $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd

Wir versuchten zunächst aus Acetylen, Schwefelwasserstoff und Chlor zu Tetrachlordiäthylsulfoxyd zu gelangen, unter Nachahmung der wahrscheinlichen Bedingungen, unter denen die Substanz bei der Acetylenreinigung entstand. Man könnte sich nämlich denken, daß aus Acetylen und Schwefelwasserstoff über Thiovinylalkohol Diäthylensulfid entsteht, welches unter Addition von vier Atomen Chlor in Tetrachlordiäthylsulfid übergeht. Letzteres würde dann unter der oxydierenden Wirkung von Chlorwasser in Sulfoxyd verwandelt werden.

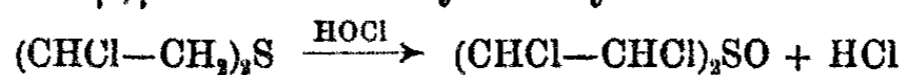


Die angestellten Versuche waren bisher jedoch ohne Erfolg. Ebensovienig gelang es über Thionylchlorid und Acetylen-

¹⁾ Ber. 24, 763 (1891).

Natrium bzw. Äthylenchlorid oder über den Äthylthioäther bzw. Diäthylsulfoxyd die gewünschte Substanz zu erhalten.

Nur über β, β' -Dichlordiäthylsulfid (Gelbkreuz) konnten wir das Tetrachlordiäthylsulfoxyd synthetisch herstellen: Man leitet in ein Gemisch von β, β' -Dichlordiäthylsulfid und Natriumhypochlorit Kohlensäure ein. Nach längerem Stehen scheiden sich die Krystalle des $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyds direkt ab. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen: Zunächst entsteht das β, β' -Dichlordiäthylsulfoxyd



welches dann weiter zum $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd chloriert wird.¹⁾ Das für die Reaktion nötige Chlor entsteht aus Hypochlorit und Salzsäure. Die Substanz erwies sich durch die Analyse und ihre Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem bei der technischen Acetylenreinigung entstandenen Produkt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Tetrachlordiäthylsulfoxyd aus der Gasreinigungsmasse

Das Ausgangsmaterial wird zur Entfernung von löslichen Eisensalzen mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird nun in kleinen Portionen mit Wasser einige Minuten gekocht und von Ungelöstem abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats scheiden sich weiße Krystalle des Sulfoxyds aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ist die Substanz völlig rein. Schmp. 121°.

0,2020 g gaben 0,1451 g CO_2 und 0,0478 g H_2O .
 0,1591 g „ 0,3720 g AgCl .
 0,2463 g „ 0,2308 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{OCl}_4\text{S}$ (243,6):		Gefunden:
C	19,67	19,59 %
H	2,48	2,65 „
Cl	58,13	57,84 „
S	13,04	12,87 „

¹⁾ Wie sich bei der Durchsicht der Literatur, die uns erst später, nach Abschluß unserer Versuche zur Verfügung stand, herausstellte, haben Pope u. Mann, Journ. Roy. Soc. 50, 121, 613 (1922), zweifellos dieselbe Verbindung aus Dichlordiäthylsulfid über das Sulfoxyd erhalten.

Tetrachlordiäthylsulfoxyd löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Mit Wasserdampf ist die Substanz etwas flüchtig; die Dämpfe greifen die Augenschleimhaut stark an.

β, β' -Dichlordiäthylsulfoxyd aus $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd

24 g (0,1 Mol) Tetrachlordiäthylsulfoxyd und 17 g (0,2 Mol) Natriumbicarbonat werden in einem Rundkolben mit etwa der 10-fachen Menge Wasser versetzt und durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Hierbei bildet sich ein Öl, das mit Wasserdampf flüchtig ist. Bei Zugabe des Bicarbonats ist zu beachten, daß kein Überschuß angewandt werden darf, da alkalische Reaktion bei 100° sofortige Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung bewirkt. Aus dem Destillat der Wasserdampfdestillation gewinnt man durch Ausäthern ein Öl, das, im Vakuum destilliert, bei 99—110° unter 14 mm Druck siedet; geringe Salzsäureabspaltung und Verkohlung des Kolbeninhaltes zeigten an, daß bei der Destillation teilweise Zersetzung eintrat. Für die Analyse wurde das Öl im Hochvakuum ein zweites Mal destilliert.

I.	0,1593 g gaben	0,1553 g CO ₂	und	0,0356 g H ₂ O.
	0,2640 g „	0,4544 g AgCl.		
	0,1966 g „	0,2458 g BaSO ₄ .		
II.	0,1365 g „	0,1382 g CO ₂ ;	0,3291 g gaben	0,0734 g H ₂ O.
	0,1883 g „	0,3179 g AgCl.		
	0,2953 g „	0,4024 g BaSO ₄ .		

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₄ H ₄ Cl ₂ SO (170,9):	I.	II.
C	28,07	26,60	27,62 %
H	2,34	2,50	2,49 „
Cl	41,52	42,58	41,77 „
S	18,71	17,17	18,72 „

Die unter I. angeführten Werte wurden bei einem Öl erhalten, das bei gewöhnlichem Vakuum (14 mm) destilliert wurde; bei den Werten unter II. ward die Verbindung im Hochvakuum (0,2 mm, 62°) destilliert.

Im Hochvakuum destilliertes β, β' -Dichloräthylsulfoxyd ist wasserklar und farblos, von schwachem Geruch, reizt aber die Augen sehr stark zu Tränen. Die Substanz löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht auf.

β, β' -Dichlordiäthylensulfon aus Tetrachlor-
diäthylsulfoxyd

In einem Rundkolben wird ein Gemisch von 20 g Tetrachlordiäthylsulfoxyd, 15 g Kaliumpermanganat und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure mit Wasserdampf erhitzt. Beim Heißwerden beginnt die Reaktion unter Bildung eines Öls, das mit dem Wasserdampf übergeht. Man gibt nun nach und nach noch so viel Permanganat zu, bis alles Sulfoxyd in Öl umgewandelt ist (etwa 20 g). Aus dem Destillat gewinnt man das rotbraun gefärbte, sehr stechend riechende Öl durch Ausschütteln mit Äther. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Glaubersalz und Abdampfen des Äthers, wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert (0,3 mm).

0,1667 g gaben 0,1560 g CO_2 und 0,0332 g H_2O .
 0,1985 g „ 0,3062 g AgCl .
 0,2132 g „ 0,2536 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SO}_2$ (186,9):		Gefunden:
C	25,61	25,53 %
H	2,14	2,23 „
Cl	38,00	38,16 „
S	17,11	16,34 „

β, β' -Dichlordiäthylensulfon ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das langsam Salzsäure abspaltet und sich nach mehrwöchigem Aufbewahren braunrot färbt. Sdp. 60–63°, 0,35 mm.

 α, β -Dichloräthansulfosaures Kalium aus Tetrachlor-
diäthylsulfoxyd

Zu einer Mischung von 10 g Tetrachlordiäthylsulfoxyd, 25 g Kaliumpermanganat und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure fügt man 150 ccm Wasser hinzu und erwärmt langsam, so daß nach Verlauf von einer Stunde die Flüssigkeit zum Sieden kommt. Falls alles Permanganat entfärbt sein sollte, gibt man noch einige Krystalle hinzu, bis die Färbung nur noch langsam verschwindet. Zur Reduktion des überschüssigen Permanganats setzt man Alkohol zu. Die heiße Lösung wird hierauf vom Braunstein abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Es hinterbleiben etwa 12 g eines weißen Salzgemisches, das aus Chlorkalium, Mangansulfat und dichloräthansulfosaurem Kalium besteht. Letzteres wird

durch Kochen der fein pulverisierten Salzmasse mit Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert es in Blättchen oder Nadelchen, die sich fest an die Gefäßwand ansetzen. Erhalten 2,5 g.

0,1515 g gaben 0,0611 g CO_2 und 0,0217 g H_2O .
 0,1747 g „ 0,0724 g K_2SO_4 .
 0,1564 g „ 0,2056 g AgCl und 0,1652 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3\text{K}$ (217):		Gefunden:
C	11,05	11,00 %
H	1,38	1,60 „
Cl	32,70	32,52 „
S	14,74	14,51 „
K	18,79	18,60 „

β, β' -Dichlordiäthylensulfid aus β, β' -Dichlor-diäthylsulfoxyd

Eine Mischung von 10 g Dichlordiäthylsulfoxyd, 15 g Zinkstaub und 150 ccm verdünnter Schwefelsäure wird 2 Stunden gelinde erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man von dem überschüssigen Zinkstaub ab, äthert aus, trocknet mit Glaubersalz und verdampft den Äther. Es bleibt ein widerlich riechendes Öl zurück, dessen Hauptmenge zwischen 65 und 75° bei 14 mm Druck überging.

0,1382 g gaben 0,1558 g CO_2 und 0,0434 g H_2O .
 0,1424 g „ 0,2606 g AgCl .
 0,1391 g „ 0,2109 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$ (154,9):		Gefunden:
C	30,96	30,75 %
H	2,58	3,51 „
Cl	45,80	45,28 „
S	20,64	20,82 „

Auf Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zu β, β' -Dichlordiäthylensulfid entsteht ein weißer amorpher Niederschlag, der in den gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich ist.

Tetrachlordiäthylsulfid aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd

In einem trockenen Kolben werden 5 g Sulfoxyd mit 4 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid vermischt. Falls die Reaktion nicht sofort einsetzt, erhitzt man vorsichtig, am besten über freier Flamme. Sobald die Einwirkung beginnt, muß sofort gekühlt werden, da bei der Reaktion sehr viel Wärme

entsteht, die das Produkt zersetzt. Das Gemisch verflüssigt sich und man gibt noch allmählich so viel Pentachlorid hinzu, bis ein Teil unzersetzt bleibt. Hierauf gießt man das Reaktionsprodukt in Eiswasser, wobei das entstandene Öl zu Boden sinkt. Nach einiger Zeit gießt man das phosphorsäurehaltige Wasser ab und entfernt die Reste von Phosphoroxychlorid durch Ausschütteln mit Wasser. Das erhaltene Öl wird dann in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand geht im Vakuum unter teilweiser Verkohlung bei 98—105° (11 mm) über. Die Ausbeuten schwanken zwischen 40 und 80 % und hängen hauptsächlich von der Temperatur beim Reaktionsverlauf ab.

0,1755 g gaben 0,1882 g CO₂ und 0,0349 g H₂O.
 0,1388 g „ 0,3372 g AgCl.
 0,1551 g „ 0,1712 g BaSO₄.

Berechnet für C ₄ H ₄ Cl ₄ S (225,8):		Gefunden:
C	21,24	21,49 %
H	1,77	2,23 „
Cl	62,27	60,10 „
S	14,16	15,16 „

Synthese des $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd aus β, β' -Dichlordiäthylsulfid

Man gibt zu 5 g Dichlordiäthylsulfid einen großen Überschuß von Natriumhypochloridlösung (150—200 ccm 2/n) und leitet unter Eiskühlung Kohlendioxyd ein. Nach 12 stündigem Stehen filtriert man die inzwischen fest gewordene Masse ab und krystallisiert sie nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure aus heißem Wasser um. Die Ausbeute beträgt 0,5 bis 0,75 g. Der Schmp. des erhaltenen Produkts liegt bei 121°; auch der Mischschmelzpunkt mit dem aus der Gasreinigungsmasse erhaltenen Tetrachlordiäthylsulfoxyd liegt bei derselben Temperatur. Die Hypochloritlösung darf kein freies Chlor enthalten, da sonst nur ölige Produkte entstehen.

0,2206 g gaben 0,1580 g CO₂ und 0,0528 g H₂O.
 0,1338 g „ 0,3128 g AgCl.
 0,1926 g „ 0,1813 g BaSO₄.

Berechnet für C ₄ H ₈ OCl ₄ S (248,6):		Gefunden:
C	19,67	19,54 %
H	2,48	2,63 „
Cl	58,13	57,85 „
S	13,14	12,93 „

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität

Eisenverbindungen mit den Koordinationszahlen
fünf und sieben

Von

H. Remy und H. J. Rothe

(Eingegangen am 12. Juli 1926)

Die Kenntnis von den Ursachen der Betätigung von Nebenvalenzen bei der Bildung der Koordinationsverbindungen ist seit Werners grundlegenden Aufstellungen bisher wenig weiter fortgeschritten. Werner faßt die Koordinationszahl bekanntlich als eine Raumzahl auf. Die Koordinationszahlen 6 und 4 sind nach Werner dadurch bedingt, daß das Zentralatom das Bestreben hat, sich symmetrisch mit anderen Atomen oder Molekülen unter Bildung einer möglichst einfachen Raumfigur, eines Oktaeders oder eines Tetraeders, zu umgeben. Daß diesem Bestreben eine Bedeutung für die ganz offenbare Bevorzugung der Koordinationszahlen 6 und 4 zukommt, soll nicht bestritten werden. Dagegen jedoch, daß die Erstrebung dieser räumlichen Symmetrie bei allen Koordinationsverbindungen in erster Linie für die Bildung maßgebend sei, spricht schon die Tatsache, daß bei den Verbindungen mit der maximalen Koordinationszahl 4 durchaus nicht immer die räumlich symmetrischste, nämlich die tetraedrische Anordnung der angelagerten Gruppen vorliegt. Besonderes Interesse aber gewinnt unter diesem Gesichtspunkte die Frage nach der Existenz von Verbindungen mit den Koordinationszahlen fünf und sieben. Denn deren Existenz würde die Annahme von besonderen Kräften, die ihre Bildung trotz der dadurch herbeigeführten mangelhaften räumlichen Symmetrie verursacht haben, unumgänglich machen.

Man versucht zurzeit gewöhnlich die in Frage kommenden Verbindungen durch geeignete Formulierung auf solche mit mehr bevorzugten Koordinationszahlen, vor allem 6, zurück-

zuführen. Ein direkter Beweis für die Richtigkeit der einen oder der anderen Formulierung läßt sich deshalb schwer erbringen, weil es sich bei den Verbindungen mit diesen anormalen Koordinationszahlen meistens um Komplexe handelt, die, wie auf Grund des unsymmetrischen Baus ihrer Moleküle verständlich erscheint, in wäßriger Lösung in erheblichem Betrage in ihre Bestandteile zerfallen. Ihr Konstitutionsbeweis wird daher in der Regel auf indirektem Wege geführt werden müssen, z. B. auf Grund des Zusammenhangs mit anderen Verbindungen bekannter Konstitution. Unter diesem Gesichtspunkte wurde die vorliegende Untersuchung über Chlorosalze des dreiwertigen Eisens ausgeführt.

Von der Erfahrung ausgehend, daß bei den bisher bekannten Chloroverbindungen des Eisens die Koordinationszahl durch die Natur des mit dem komplexen Anion verbundenen Kations beeinflußt wird, wurde versucht, Stabilitätsbedingungen für die unsymmetrischen Komplexionen durch Einführung neuer Kationen zu schaffen und daher, nachdem sich ergeben hatte, daß außer von den Alkalimetallen und dem Magnesium von den meisten anorganischen Kationen keine Chloroferriate erhältlich sind, die Chloroferriate organischer Basen, insbesondere die von substituierten Aminen, untersucht.

Die Untersuchung führte zu der Auffindung von einer Anzahl Verbindungen vom Typus $M_2[FeX_6]$ und $M_4[FeX_7]$. Daneben traten fast durchweg auch Verbindungen des Typus $M[FeX_4]$ auf.

Alle von uns untersuchten substituierten Ammoniumbasen erwiesen sich zur Bildung des letztangeführten Verbindungstypus befähigt. Das Tetramethylammoniumchlorid bildete nur das demselben entsprechende Salz. Bei den anderen trat jedoch das Existenzgebiet der Tetrachloroferriate sehr zurück gegenüber dem der Penta- und Heptachlorosalze. Dies ist bemerkenswert, da der Komplex $[FeX_4]'$ vor den beiden anderen durch räumliche Symmetrie ausgezeichnet ist. Die Beständigkeit der Tetrachloroferriate war gleichwohl zum Teil so gering, daß sich ihre Reindarstellung schwieriger gestaltete als die der Penta- und Heptachloroferriate. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die ungefähren Existenzgebiete der einzelnen substituierten Ammoniumverbindungen.

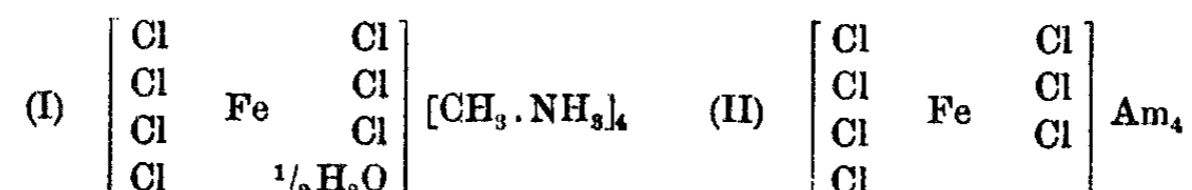
Tabelle 1
Existenzgebiete der Chloroferriate substituierter
Ammoniumbasen

	Molekulares Verhältnis der Komponenten in den Lösungen			
	FeCl ₃ : AmCl =			
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 6
Am = Monomethyl- ammonium	Am[FeCl ₄]	Am ₄ [FeCl ₇ , 1/2 H ₂ O]		
Am = Dimethyl- ammonium	Am[FeCl ₄]	Am ₂ [FeCl ₅]	Am ₄ [FeCl ₇]	
Am = Trimethyl- ammonium	Am[FeCl ₄]	Am ₂ [FeCl ₅]		
Am = Tetramethyl- ammonium	Am[FeCl ₄]			
Am = Äthyl- ammonium	Am[FeCl ₄]	Am ₄ [FeCl ₇]		
Am = Propyl- ammonium	Am[FeCl ₄]	Am ₄ [FeCl ₇]		
Am = Butyl- ammonium	Am[FeCl ₄]	Am ₄ [FeCl ₇]	AmCl	

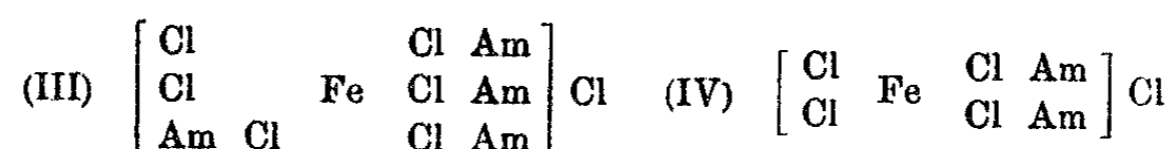
Zu der Auffassung, daß es sich bei denjenigen unter den von uns hergestellten Verbindungen, die 5 bzw. 7 Atome Chlor auf 1 Atom Eisen enthalten, um Verbindungen mit den Koordinationszahlen 5 und 7 handelt, entsprechend den von uns in Tabelle 1 gewählten einkernigen Formulierungen, gelangen wir auf Grund der Anschauung, daß für die von homologen Basen sich ableitenden Verbindungen gleichartige Konstitution erwartet werden muß.

Würde man, um die Koordinationszahl 7 zu vermeiden, die Salze der Zusammensetzung 4 AmCl, FeCl₃ als solche mit zweikernigen Komplexen auffassen, so würden bei Verbindung der Eisenatome durch zwei Chloratome bereits die wasserfreien Salze die Koordinationszahl 8 erhalten. In diesem Falle ließe sich nicht verstehen, welche Rolle in der Monomethylammoniumverbindung das Wasser spielen soll. Dasselbe ist so fest gebunden, daß es nicht nur beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht abgespalten wird, sondern

daß es sogar beim Umkrystallisieren aus starkem Alkohol (bei Gegenwart von Salzsäure) im Molekül verbleibt. Bei Zugrundlegung der einkernigen Formulierung läßt sich die Rolle des Wassers dahin verstehen, daß es zur Stabilisierung des bei zu kleinem Kation (Methylammonium) unbeständigen Komplexes mit der Koordinationszahl 7 dient. Formuliert man in diesem Sinne das Monomethylammoniumsalz gemäß (I), so ist die Analogie zu den gemäß (II) formulierten wasserfreien Heptasalzen vollkommen gewahrt.

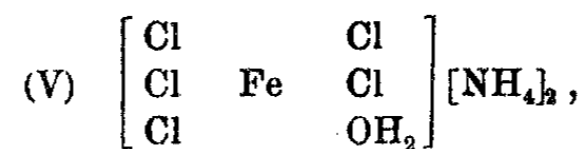


Das Dimethylammoniumchlorid bildet Verbindungen mit dem Eisenchlorid sowohl im Verhältnis 1:1 wie 2:1 wie 4:1. Die ersteren, die Tetrachloroferriate, bilden sich aus Lösungen, die 1 oder $\frac{1}{2}$ Moleküle Eisenchlorid auf 1 Molekül Ammoniumchlorid enthalten. Die anderen bilden sich aus Lösungen mit geringerem Eisengehalt. Es ist keinesfalls zu erwarten, daß bei Verringerung des Eisengehaltes der Lösungen mehrkernige Verbindungen mit Chlorbrücken krystallisieren, wenn aus den eisenreicheren sich einkernige Verbindungen abscheiden. Es wäre aber außerordentlich gezwungen, die Verbindung der Zusammensetzung $\text{AmCl}_2\text{FeCl}_3$ nur deshalb als mehrkernig anzusprechen, damit auch die anderen mehrkernig formuliert werden können. Tetracidoverbindungen pflegt man durchweg einkernig zu formulieren. Bei zweikerniger Formulierung der Verbindung $\text{AmCl}_2\text{FeCl}_3$ mit der Koordinationszahl 6 müßte man zudem vier Chlorbrücken zwischen den beiden Eisenatomen voraussetzen, was alle Wahrscheinlichkeit gegen sich hat.



Auch nach dem Schema III und IV ist eine Formulierung ohne Preisgabe der Analogie der Homologen nicht möglich. Denn in den Komplex IV läßt sich nicht ein Molekül Wasser einfügen, wie es in der einfachen Ammoniumverbindung ent-

halten ist, ohne wieder auf die Koordinationszahl 5 zu kommen. Formuliert man das Ammonium-aquo-pentachloro-ferriat, wie üblich, als:



so würde bei den substituierten Chloroferriaten die Analogie zur Stammsubstanz durch Formulierung gemäß III und IV vollkommen verloren gehen, da bei diesen letzteren der Eisenkomplex als Kation, bei der Stammsubstanz (V) dagegen als Anion fungieren würde. Auch die Analogie mit den Ammonium-tetrachloroferriaten würde bei einer solchen Formulierung vollkommen verloren gehen, da man für jene eine Formulierung mit Salzmolekülen im Komplex wohl nicht in Betracht ziehen wird.

Die zu fordernde Analogie zwischen den Homologen spricht also in jeder Weise für die einkernige Formulierung mit den Koordinationszahlen 5 und 7.

Bei den von uns am Monomethyl-ammonium-heptachloro-hemiaquo-ferriat ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen erwies sich bei der Verdünnung $v = 512$ das Salz als praktisch vollständig in seine Komponenten (bzw. zum Teil in deren Hydrolysenprodukte) zerfallen. Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung war annähernd dieselbe, wie sie sich durch Summation der spezifischen Leitfähigkeiten entsprechend konzentrierter Lösungen der Komponenten: Methylammoniumchlorid und Eisenchlorid ergab (vgl. Tabelle 2).

In größeren Konzentrationen dagegen bleibt die spezifische Leitfähigkeit des Heptasalzes ganz wesentlich hinter der der Summe der Komponenten zurück und liegt in an dem Heptasalz 1-molarer Lösung vollkommen in dem Gebiete, in dem bei dieser Konzentration, wie man durch Extrapolation aus den in weniger konzentrierten Lösungen gemessenen Werten findet, die Leitfähigkeit des Kaliumferrocyanids liegen würde. Auch dies spricht dafür, daß ein wie das Kaliumferrocyanid in fünf Ionen zerfallendes Salz in der Lösung vorliegt.

Wenngleich die Leitfähigkeitsmessungen die einkernige Formulierung der von uns hergestellten Penta- und Heptasalze und damit unsere Auffassung vom Vorkommen der Koordi-

Tabelle 2

Leitfähigkeit des Methylammonium-heptachloro-hemiaquo-ferriats in verschiedenen Konzentrationen verglichen mit den Leitfähigkeiten gleich konzentrierter Lösungen der Komponenten und der Leitfähigkeit des Kaliumferrocyanids in äquimolekularer Lösung.

Temperatur: 25° C

$4v$	Methylammoniumchlorid ¹⁾ gef. $\kappa \cdot 10^3$	v	Eisenchlorid gef. $\kappa \cdot 10^3$	Summe 4 AmCl + FeCl ₃ $\kappa \cdot 10^3$	Heptasalz gef. $\kappa \cdot 10^3$	Kaliumferrocyanid ²⁾ $\kappa \cdot 10^3$
1	288	1	94,9	327,9	183	ca. 210
2	(144 ³⁾)	2	73,1	217,1	177	„ 130
4	87,0	4	49,8	136,8	114	„ 74
8	45,8	8	31,3	77,1	69,7	40,6
16	24,9	16	18,5	43,4	39,8	21,8
32	13,5	32	10,8	24,3	22,5	11,9
64	7,24	64	6,41	13,65	12,43	—
128	3,76	128	3,82	7,58	6,85	3,59
256	1,95	256	2,12	4,07	3,74	1,99
512	1,00	512	1,12	2,12	2,04	1,08

nationszahlen 5 und 7 beim Eisen-(3) stützen, so möchten wir doch diesem Argument ein geringeres Gewicht beilegen, als der für so eng verwandte Verbindungen, wie die verschiedenen homologen Ammoniumsalze es sind, zu fordernden gleichartigen Konstitution. Die letztere jedoch läßt uns die Annahme der Koordinationszahlen 5 und 7 beim Eisen als fast unabweislich erscheinen.

Versuchsteil

Da ein Teil der erhaltenen Versuchsergebnisse bereits an anderer Stelle⁴⁾ veröffentlicht worden ist, sollen die schon

¹⁾ Die vier letzten Werte der Kolumne sind der Arbeit von Bruni und Sandonnini, Z. f. Elektrochem. 16, 225 (1910), entnommen.

²⁾ Interpoliert.

³⁾ Die Werte für das Gebiet $v = 512$ bis $v = 8$ nach Messungen von H. C. Jones und P. Walden. Vgl. P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924, III, 204. Die für die Verdünnungen $v = 4$ bis $v = 1$ eingesetzten Werte wurden aus der über die Verdünnung $v = 8$ hinaus verlängerten Molekularleitfähigkeitskurve erhalten.

⁴⁾ Ber. 58, 1565 (1925).

beschriebenen Verbindungen hier nur ganz kurz charakterisiert werden. Die bei den Analysen gefundenen Gewichtsmengen sind nur insoweit angegeben, als sie nicht bereits publiziert sind.

Die Darstellung der Doppelsalze erfolgte durch Zusammengießen heißer, konzentrierter Lösungen der Bestandteile. Nötigenfalls wurde nachträglich eingeengt, und zwar je nachdem, wie dies sich zweckmäßig erwies, entweder auf dem Wasserbad oder in der Kälte.¹⁾

I. Anorganische Metallchloride und Eisenchlorid

Von anorganischen Metallchloriden wurden auf ihre Fähigkeit zur Doppelsalzbildung mit Eisenchlorid geprüft die Chloride des K, Na, NH₄, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Cu^{II}, Hg^{II}, Sn^{II}, Fe^{II}, Co und Ni. Die Zusammensetzung des bereits von G. Neumann²⁾ hergestellten Magnesiumsalzes konnte bestätigt werden. Die Pentachlorosalze des Kaliums und Ammoniums sind schon wiederholt beschrieben worden.³⁾ Die Beobachtung F. W. Hinrichsens⁴⁾, daß, im Gegensatz zu einer älteren Angabe J. Fritzsches⁵⁾, viel Kaliumchlorid mit wenig Eisenchlorid Mischkristalle zu bilden vermag, ergab sich als zutreffend.

Magnesiumpentachloroferriat

0,2215 g gaben 0,0651 g Fe₂O₃ und 0,0848 g Mg₂P₂O₇.
 0,2082 g „ 0,0616 g Fe₂O₃ „ 0,5419 g AgCl.
 Mg[FeCl₅, H₂O]: Ber. Fe 20,27 Cl 64,36 Mg 8,83 %
 Gef. Fe 20,56 20,69 Cl 64,39 Mg 8,36 „

Kaliumpentachloroferriat

0,4613 g gaben 0,1151 g Fe₂O₃, 1,0073 g AgCl und 0,2487 g K₂SO₄.
 0,5945 g „ 0,1466 g Fe₂O₃ und 0,3173 g K₂SO₄.
 K₂[FeCl₅, H₂O]: Ber. Fe 16,95 Cl 53,83 K 23,74 %
 Gef. Fe 17,45 17,25 Cl 54,02 K 24,19 23,95 %

¹⁾ Nähere Angaben findet man in der bereits zitierten Arbeit und besonders in der Dissertation von H. J. Rothe (Hamburg 1925).

²⁾ Ber. 18, 2890 (1885); Ann. Chem. 244, 329 (1888).

³⁾ Eine Übersicht über die in der Literatur verzeichneten Halogendoppelsalze des Eisens-(3) und auch des Eisens-(2) ist in der Dissertation von H. J. Rothe gebracht.

⁴⁾ Z. f. physik. Chem. 50, 85 (1905).

⁵⁾ Dies. Journ. 18, 488 (1839).

Ammoniumpentachloroferriat

Schmp. 234—235°. Zur Darstellung geht man am besten von einer Lösung aus, die auf 1 Teil Eisenchlorid 2 Teile Ammoniumchlorid enthält.

0,5875 g gaben 0,1616 g Fe_2O_3 und 1,4619 g AgCl.
0,5391 g verbrauchten 37,05 ccm n/10- H_2SO_4 .¹⁾

$[\text{NH}_4]_2[\text{FeCl}_5, \text{H}_2\text{O}]$:	Ber. Fe 19,44	Cl 61,73	NH_4 12,56 %
	Gef. Fe 19,24	Cl 61,79	NH_4 12,38 „

Von den Chloriden des Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb und Mn hat schon G. Neumann²⁾ die Doppelsalze vergeblich herzustellen versucht. Auch wir konnten trotz starker Variation der Zusammensetzung der Lösungen keine Doppelsalze bekommen. Desgleichen nicht beim Cu^{II} , Hg^{II} , Fe^{II} und Sn^{II} , bei letzterem schon aus dem Grunde nicht, weil es das Eisen-(3) reduziert. Natriumchlorid soll nach Deville³⁾ ein Pentachloroferriat bilden, während G. Neumann dessen Existenz in Frage stellt. Wir konnten ein reines Pentachlorosalz vom Na auch nicht erhalten; jedoch krystallisieren Eisenchlorid und Natriumchlorid in einheitlichen Krystallen zusammen aus. Vielleicht handelte es sich dabei aber um Mischkrystalle. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Ni und Co.

II. Chloroferriate organisch substituierter Ammoniumbasen

Methylammonium-tetrachloroferriat

Erhalten aus Lösungen, die Eisenchlorid und Methylammoniumchlorid im Verhältnis 1:1 enthielten. Grünlich-gelbes, in Wasser unter starker Wärmeentwicklung äußerst leicht lösliches Pulver, auch in Alkohol leicht löslich. Schmp. (unscharf) bei 211°.

	$[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2] [\text{FeCl}_4]$:	
Ber. Fe 24,31	Cl 61,74	$[\text{CH}_3\text{NH}_2]$ 13,96 %
Gef. Fe 24,07 24,05	Cl 61,80 61,80	„ 13,88 13,78 13,90 %

¹⁾ Es wird jeweils die bei der Neutralisation des abdestillierten Ammoniaks bzw. Amins verbrauchte Menge n/10-Schwefelsäure angegeben.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Compt. rend. 43, 971 (1856).

Eisenverb. mit Koordinationszahlen 5 und 7 145

Methylammonium-heptachloro-hemiaquo-ferriat

Krystallisiert aus Lösungen, die Eisenchlorid und Methylammoniumchlorid im Verhältnis 1:2, 1:3 und 1:6 enthalten. In einem Fall wurden Krystalle der Verbindung auch beim Versuch der Umkrystallisation einer größeren Menge von Methylammonium-tetrachloroferriat aus 96prozent. Alkohol, d. h. also aus einer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1 erhalten. Prachtvoll orangerote Prismen. Schmp. 161°. Durch Wasser und durch Alkohol wird das Salz allmählich zersetzt. Aus mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol ist es unverändert umkrystallisierbar.

	[CH ₃ ·NH ₂] ₄ [FeCl ₇ + 1/2 H ₂ O]:			
	Ber. Fe 12,65	Cl 56,24	[CH ₃ NH ₂]	29,06 %
Prod. I	Gef. Fe 12,53	12,60	Cl 56,62	„ 28,58 28,61 %
Prod. II	Gef. Fe 12,60		Cl 55,93	„ 28,86 29,34 29,03 %

Dimethylammonium-tetrachloroferriat

Krystallisiert aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:1 (Prod. I) und 1:2 (Prod. II). Flache gelbbraune Krystallnadeln, die beim Abstreichen auf Ton ein zeisiggrünes, hygroskopisches Pulver bilden. Schmp. (sehr unscharf) in der Nähe von 90°.

Prod. II: 0,4865 g gaben 0,1426 g Fe₂O₃ und 1,0254 g AgCl.

	[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₂ [FeCl ₄]:			
	Ber. Fe 22,91	Cl 58,19	[(CH ₃) ₂ NH ₂]	18,91 %
Prod. I	Gef. Fe 23,21	Cl 58,34	„	18,76 18,85 %
Prod. II	Gef. Fe 22,85	Cl 58,11 %		—

Dimethylammonium-pentachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:3. Gelblichgrüne Krystallnadeln, äußerst hygroskopisch; auch in absolutem Alkohol gut löslich. Aus salzsäurehaltigem Wasser unzersetzt unkrystallisierbar. Schmp. 98°.

	[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₃ [FeCl ₅]:			
	Ber. Fe 17,17	Cl 54,50	[(CH ₃) ₂ NH ₂]	28,33 %
	Gef. Fe 16,90	Cl 54,25	„	28,13 28,22 %

Dimethylammonium-heptachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:6. Große dunkelrote Krystallplatten. Schmp. etwa 48°.

Prod. I: 0,9137 g gaben 0,1445 g Fe_2O_3 und 1,8636 g AgCl.
0,4648 g verbrauchten 37,68 ccm n/10- H_2SO_4 .

Prod. III: 0,9652 g gaben 0,1540 g Fe_2O_3 und 1,9740 g AgCl.
0,3529 g verbrauchten 28,72 ccm n/10- H_2SO_4 .

$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4 [\text{FeCl}_7]$:	Ber. Fe 11,43	Cl 50,82	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$:	37,74%
Prod. I	Gef. Fe 11,06	Cl 50,46	„	37,36 „
Prod. II	Gef. Fe 11,33	Cl 50,60	„	37,42 „
Prod. III	Gef. Fe 11,16	Cl 50,59	„	37,51 „

Trimethylammonium-tetrachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:1. Die Reindarstellung bereitet einige Schwierigkeiten. Hellgrünes Krystallpulver. Schmp. (unscharf) bei 154° (Erweichung erfolgt bereits bei 145°).

Prod. I: 0,3561 g gaben 0,1073 g Fe_2O_3 und 0,7879 g AgCl.
0,2988 g verbrauchten 11,55 ccm n/10- H_2SO_4 .

Prod. II: 0,6952 g gaben 0,2140 g Fe_2O_3 .

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}] [\text{FeCl}_4]$:	Ber. Fe 21,66	Cl 55,02	$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$:	23,32%
Prod. I	Gef. Fe 21,07	Cl 54,74	„	23,23 „
Prod. II	Gef. Fe 21,53	Cl —	„	— „

Produkt II war aus der Mutterlauge von Produkt I erhalten worden.

Trimethylammonium-pentachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:2 (Produkt I), 1:3 (Prod. II) und 1:6 (Prod. III). Schön hellgrüne Blättchen oder Nadeln. Schmp. $143,5^\circ$.

Prod. I: 0,2084 g gaben 0,0463 g Fe_2O_3 und 0,4216 g AgCl.
0,5580 g „ 0,1286 g Fe_2O_3 und 1,1287 g AgCl.
0,5753 g verbrauchten 32,34 ccm n/10- H_2SO_4 .

	$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2 [\text{FeCl}_5]$:	$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$:
Ber. Fe 15,80	Cl 50,18	34,02 %
Prod. I Gef. Fe 16,09	15,54 16,12 Cl 50,20 50,05 50,04	33,79 „
Prod. II Gef. Fe 15,82	Cl 49,89	34,04 „
Prod. III Gef. Fe 15,64	Cl 49,85	33,95 34,11%

Tetramethylammonium-tetrachloroferriat

Erhalten aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:1, 1:3 und 1:6. Apfelgrüne Kryställchen. Schmp. oberhalb 308° . In kaltem Wasser besser löslich als in warmem.

Prod. II: 0,5067 g gaben 0,1434 g Fe_2O_3 und 1,0700 g AgCl.
0,4960 g „ 1,0420 g AgCl.

Eisenverb. mit Koordinationszahlen 5 und 7 147

	[(CH ₃) ₄ N] [FeCl ₄]:		
	Ber. Fe 20,54	Cl 52,18	[(CH ₃) ₄ N] 27,27 %
Prod. I	Gef. Fe 50,57 20,44	Cl 52,06 51,88	„ 26,97 27,28 %
Prod. II	Gef. Fe 20,25	Cl 52,24 51,97 %	—

Äthylammonium-tetrachloroferriat

Aus einer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1. Schmutziggrüne Nadeln. An der Luft sehr unbeständig. Schmp. zwischen 85° und 88°.

Prod. II: 0,6358 g gaben 0,2054 g Fe₂O₃ und 1,0913 g AgCl.
0,8821 g verbrauchten 15,79 ccm n/10-H₂SO₄.

	[C ₂ H ₅ NH ₃] [FeCl ₄]:		
	Ber. Fe 22,91	Cl 58,19	[C ₂ H ₅ NH ₃]: 18,91 %
Prod. I	Gef. Fe 22,61	Cl 57,86	„ 19,15 „
Prod. II	Gef. Fe 22,60	Cl 58,03	„ 19,04 „

Äthylammonium-heptachloroferriat

Aus Lösungen 1:3 (Prod. I) und 1:6 (Prod. II). Orangefarbene Nadelchen. Sehr hygroskopisch. Schmp. 117°.

	[C ₂ H ₅ ·NH ₃] ₄ [FeCl ₇]:		
	Ber. Fe 11,43	Cl 50,82	[C ₂ H ₅ ·NH ₃] 37,74 %
Prod. I	Gef. Fe 11,74	Cl 50,80	„ 37,61 „
Prod. II	Gef. Fe 11,41 11,50	Cl 50,43 50,49	„ 37,33 „

Propylammonium-tetrachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:1. Blaßgrüne, in der Farbe dem Ferrosulfat ähnliche Krystalle. Äußerst hygroskopisch. Reindarstellung wird hierdurch sehr erschwert.

	[C ₃ H ₇ ·NH ₃] [FeCl ₄]:		
	Ber. Fe 21,66	Cl 55,02	[C ₃ H ₇ NH ₃]: 23,32 %
	Gef. Fe 21,83	Cl 54,70	„ 23,12 „

Propylammonium-heptachloroferriat

Aus Lösungen 1:6 (Prod. I), 1:3 (Prod. II) und 1:2 (Produkt III). Orangefarbene Kryställchen. Schmp. etwa 120°.

Prod. III: 0,1645 g gaben 0,0243 g Fe₂O₃ und 0,3034 g AgCl.
0,8443 g verbrauchten 25,22 ccm n/10-H₂SO₄.

	[C ₃ H ₇ ·NH ₃] ₄ [FeCl ₇]:		
	Ber. Fe 10,26	Cl 45,59	[C ₃ H ₇ ·NH ₃] 44,16 %
Prod. I	Gef. Fe 10,05 10,02	Cl 45,34 45,33	„ 44,28 „
Prod. II	Gef. Fe 10,39	Cl 45,67	„ 44,19 „
Prod. III	Gef. Fe 10,33	Cl 45,63	„ 44,03 „

Butylammonium-tetrachloroferriat

Aus einer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1. Kleine gelbbraune Nadeln. Schmp. 60,5°.

[C ₄ H ₉ ·NH ₃] [FeCl ₄]:			
	Ber. Fe 20,54	Cl 52,18	[C ₄ H ₉ NH ₃] 27,27 %
Prod. I	Gef. Fe 20,45	Cl 52,18	„ 27,24 „
Prod. II	Gef. Fe 20,27	Cl 51,84	„ 27,04 27,25 %

Butylammonium-heptachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:3. Gelbrote Kryställchen; sehr hygroskopisch. Schmp. etwa 82°. Produkt I war im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet; bei Produkt II war durch schnelles Arbeiten Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft vermieden worden.

Prod. I: 0,5270 g gaben 0,0718 g Fe₂O₃ und 0,8740 g AgCl.
0,2635 g verbrauchten 17,42 ccm n/10-H₂SO₄.

Prod. II: 0,8216 g gaben 0,1123 g Fe₂O₃ und 1,3787 g AgCl.
0,2209 g verbrauchten 14,71 ccm n/10-H₂SO₄.

[C ₄ H ₉ ·NH ₃] ₄ [FeCl ₇]:			
	Ber. Fe 9,30	Cl 41,33	[C ₄ H ₉ NH ₃] 49,37 %
Prod. I	Gef. Fe 9,53	Cl 41,03	„ 49,00 „
Prod. II	Gef. Fe 9,56	Cl 41,51	„ 49,36 „

Das Salz wurde auch aus einer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:2 erhalten, aber weniger rein.

III. Äthylendiamindichlorhydrid und Eisenchlorid

G. Spacu¹⁾ gibt an, aus einer salzsauren Lösung von Äthylendiammonium-chlorid und einer 50prozent. Eisenchloridlösung rötlich-orangefarbene Krystalle erhalten zu haben von der Zusammensetzung Fe·en 2HCl·Cl₃, H₂O. Von uns wurden aus einer Lösung von 5 g Eisenchlorid und 2,05 g Äthylendiamindichlorhydrid (molekulares Verhältnis der Komponenten 1:1/2) rotbraune, einheitliche Krystalle vom Schmp. 169° erhalten, die nach der Umkrystallisation aus stark verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol — in absolutem Alkohol ist das Produkt sehr schwer löslich — und Abstreichen auf Ton folgende Zusammensetzung aufwiesen:

0,4987 g gaben 0,1365 g Fe₂O₃ und 1,2000 g AgCl.
0,2311 g verbrauchten 15,48 ccm n/10-H₂SO₄.

[NH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·NH ₂] [FeCl ₅]:			
	Ber. Fe 18,91	Cl 60,05	[C ₂ H ₁₀ N ₂] 21,04 %
	Gef. Fe 19,14	Cl 59,53	„ 20,81 „

Die Werte stimmen auf ein wasserfreies Pentachlorosalz. Für das Monohydrat berechnet sich:

Fe 17,83	Cl 56,60	[C ₂ H ₁₀ N ₂] 19,83 %
----------	----------	--

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1914, I, 2142.

Eisenverb. mit Koordinationszahlen 5 und 7 149

Bei Wiederholung der Darstellung konnte die Verbindung jedoch nicht wieder in reinem Zustand gewonnen werden. Zwar stimmten die Chlorwerte zum Teil noch recht gut — (gefunden 59,50, 58,56, 60,01, 60,03 % Cl) — nicht aber die Eisen- und Aminwerte.

IV. Harnstoffchlorhydrid und Eisenchlorid

Aus einer wäßrigen, salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorid und Harnstoffchlorhydrid im molekularen Verhältnis 1:10 wurde ein bei 87° schmelzendes, gelbes, körniges Pulver erhalten, dessen Analyse folgende Werte lieferte:

0,4489 g gaben 0,0706 g Fe_2O_3 und 0,5198 g AgCl.

0,1009 g verbrauchten 19,83 ccm n/10- H_2SO_4 .

$[\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}] [\text{FeCl}_4] + 4 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$:

Ber. Fe 11,19	Cl 28,43	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 60,38 %
Gef. Fe 11,00	Cl 28,65	„ 60,02 „

V. Leitfähigkeitsmessungen am Methylammonium-heptachloro-hemiaquo-ferriat und an dessen Komponenten

Die in diesem Abschnitt angeführten Messungen beziehen sich alle auf eine Temperatur von 25° C.

a) Die Leitfähigkeit einer wäßrigen Methylammonium-hepta-chloro-hemiaquo-ferriat-Lösung erwies sich bei der Verdünnung $v = 512$ von der Zeit abhängig, wie Tabelle 3 zeigt. In dieser und in Tabelle 7 bedeutet t die vom Ansetzen der Lösung bis zur Ausführung der Messung insgesamt verflossene Zeit in Minuten. Aus den gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten κ sind die molekularen Leitfähigkeiten Λ in den Tabellen 3 bis 7 unter Berücksichtigung der bei der Analyse gefundenen (geringen) Abweichung der Konzentration der Ausgangslösung von der jeweils in runder Zahl angegebenen Konzentration bzw. Verdünnung berechnet.

Bei der Verdünnung $v = 1$ war dagegen das molekulare Leitvermögen von der Zeit unabhängig, nämlich $\kappa = 1,834 \cdot 10^{-1}$. Unter Berücksichtigung dessen, daß der genaue Wert von $v = 0,9985$ war, ergibt sich daraus die molekulare Leitfähigkeit Λ zu 183,2.

Dieselbe Lösung zeigte bei stufenweiser Verdünnung die in Tabelle 4 angeführten Werte. In dieser Tabelle sowie in

Tabelle 6 ist unter t die jeweils seit dem Ansetzen der ersten Verdünnung verflossene Zeit angegeben.

Tabelle 3

Leitfähigkeit einer $1/512$ -molaren $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3] [\text{FeCl}_7, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$ -Lösung in Abhängigkeit von der Zeit

t	$\kappa \cdot 10^3$	Δ
30	2,057	1053
90	2,237	1146
150	2,372	1215
270	2,502	1280
410	2,577	1320
1545	2,445	1252
1995	2,765	1416
2865	2,834	1451

b) Die Leitfähigkeit einer 4-m Methylammoniumchloridlösung¹⁾, die gleichfalls von der Zeit unabhängig war, wurde zu $\kappa = 2,335 \cdot 10^{-1}$, ($\Delta = 58,6$), gefunden. Die Änderung der Leitfähigkeit dieser Lösung bei zunehmender Verdünnung nach unseren Messungen zeigt Tabelle 5. Sie erwies sich auch bei der größten von uns gemessenen Verdünnung als von der Zeit unabhängig. Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die von Bruni und Sandonnini²⁾ bei größeren Verdünnungen ausgeführten Messungen verzeichnet.

Tabelle 4

Leitfähigkeit einer $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3] [\text{FeCl}_7, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$ -Lösung in Abhängigkeit von der Verdünnung

t	v	$\kappa \cdot 10^3$	Δ
—	2	176,6	353
55	4	113,7	454
100	8	69,68	557
130	16	39,76	635
160	32	22,51	719
190	64	12,43	794
210	128	6,850	875
230	256	3,743	957
247	512	2,043	1044

¹⁾ Die genaue Konzentration der Lösung war 3,984 Mol pro Liter.

²⁾ Z. f. Elektrochem. 16, 223 (1910).

Tabelle 5

Leitfähigkeit einer Methylammoniumchloridlösung in Abhängigkeit von der Verdünnung

v	$\kappa \cdot 10^2$	$\Lambda^1)$	Λ nach Bruni und Sandonnini
1	8,702	86,67	—
2	4,584	91,31	—
4	2,494	99,37	—
8	1,352	107,7	108,8
16	—	—	115,8
32	—	—	120,3
64	—	—	124,6
128	—	—	128,0
256	—	—	131,5
512	—	—	132,1
∞	—	—	135,0

Tabelle 6

Leitfähigkeit einer Eisenchloridlösung in Abhängigkeit von der Verdünnung

t	v	$\kappa \cdot 10^3$		Λ		Λ nach Jones
		1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch	
—	2	72,09	74,17	148,7	147,8	153,1
30	4	49,66	49,85	197,9	198,7	—
60	8	31,35	31,18	250	249	254
90	16	—	18,52	—	295	293
120	32	—	10,78	—	344	350
150	64	—	6,408	—	409	—
170	128	—	3,825	—	488	428
190	256	—	2,123	—	541	—
210	512	—	1,123	—	573	754
1410	512	—	1,670	—	852	—
—	1024	—	—	—	—	951

c) Das Leitvermögen einer Eisenchloridlösung erwies sich bei der Verdünnung $v = 1$ (genau $v = 0,9966$) gleichfalls als von der Zeit unabhängig, und zwar wurde gefunden $\kappa = 9,489 \cdot 10^{-2}$, $\Lambda = 94,6$. Für dieselbe Eisenchloridlösung

¹⁾ Bei der Berechnung von Λ wurden die Abweichungen der Verdünnungen von den in der ersten Spalte angeführten ganzen Zahlen berücksichtigt.

ergaben sich bei stufenweiser Verdünnung die in Tabelle 6 angeführten Werte. In die letzte Spalte der Tabelle sind die von H. C. Jones¹⁾ gemessenen molekularen Leitfähigkeiten eingetragen. Beim Vergleich mit den von uns gemessenen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Werte für verdünntere Eisenchloridlösungen von der Zeit abhängen.²⁾ Für die Verdünnung $v = 512$ zeigt diese Tabelle 7. Der von Jones für diese Verdünnung gefundene Wert $\Lambda = 754$ wird erst nach etwa 5 Stunden erreicht, wird aber bei weiterem Stehen der Lösung noch ganz erheblich überschritten.

Tabelle 7

Leitfähigkeit einer 1/512-molaren Eisenchloridlösung in Abhängigkeit von der Zeit.

t	$\kappa \cdot 10^3$	Λ
20	1,095	560,8
80	1,261	645,4
140	1,366	699,5
260	1,471	753,1
400	1,547	792,1
1160	1,661	850,4
1520	1,678	859,4
1940	1,706	873,1
2840	1,752	897,2

Zusammenfassung

Die Fähigkeit des Eisens zur Bildung von Doppelsalzen mit anderen, stärker basischen Chloriden wurde untersucht. Insbesondere wurden die Chloride einer zusammengehörigen Reihe von organisch substituierten Ammoniumbasen hierzu herangezogen. Für die dabei erhaltenen Verbindungen ergab sich auf Grund analoger Konstitution, die für die nah verwandten Verbindungen zu fordern ist, die Formulierung gemäß den Typen $M[FeX_4]$, $M_2[FeX_5]$ und $M_4[FeX_7]$ als weitaus wahrscheinlichste.

¹⁾ Publ. of Carnegie Inst. Wash. Nr. 170, 61 (1912). Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Berlin 1923, S. 1092.

²⁾ Vgl. z. B. E. Puxeddu, Gazz. chim. ital. 53, 210 (1923).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn

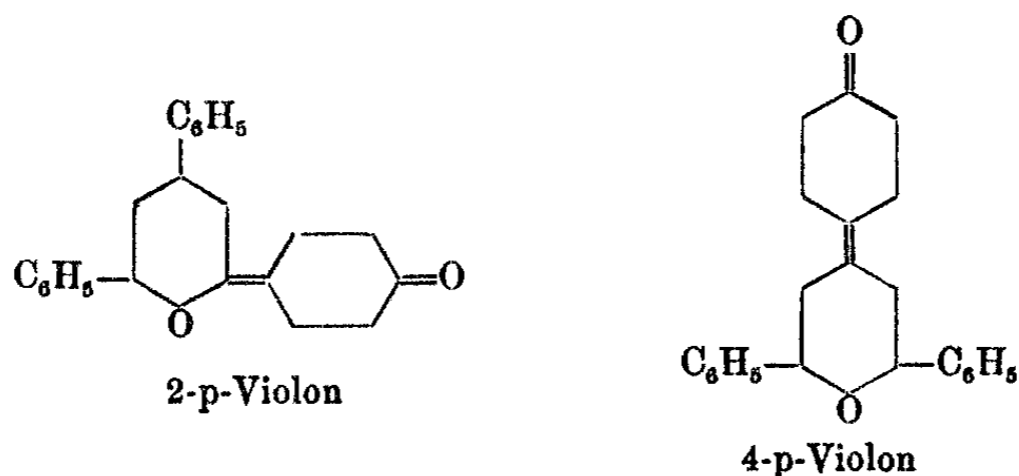
Beitrag zur Kenntnis der o-Violone
(Über Pyrylliumverbindungen. XVII¹⁾; Aryllerte
Pyridine. VIII²⁾)

Von

W. Dilthey, Grete Fröde und H. Koenen

(Eingegangen am 10. August 1926)

Wie in verschiedenen Mitteilungen³⁾ gezeigt werden konnte, geben in p-Stellung eines oder mehrerer Phenylkerne hydroxylierte Triphenylpyryliumsalze ihr Säuremolekül äußerst leicht ab unter Bildung von violetten bis blauen Anhydrobasen, die als p-Violone zu bezeichnen vorgeschlagen wurde, z. B.



Es verblieb nun noch die Aufgabe, die Violone der o-Reihe darzustellen.

Wie W. Dilthey und Elsbeth Floret⁴⁾ nachwiesen, gelingt die Isolierung des 4-o-Violons (I) deshalb nicht, weil es sich aus dem entsprechenden o-Oxytriphenylpyryliumsalz als

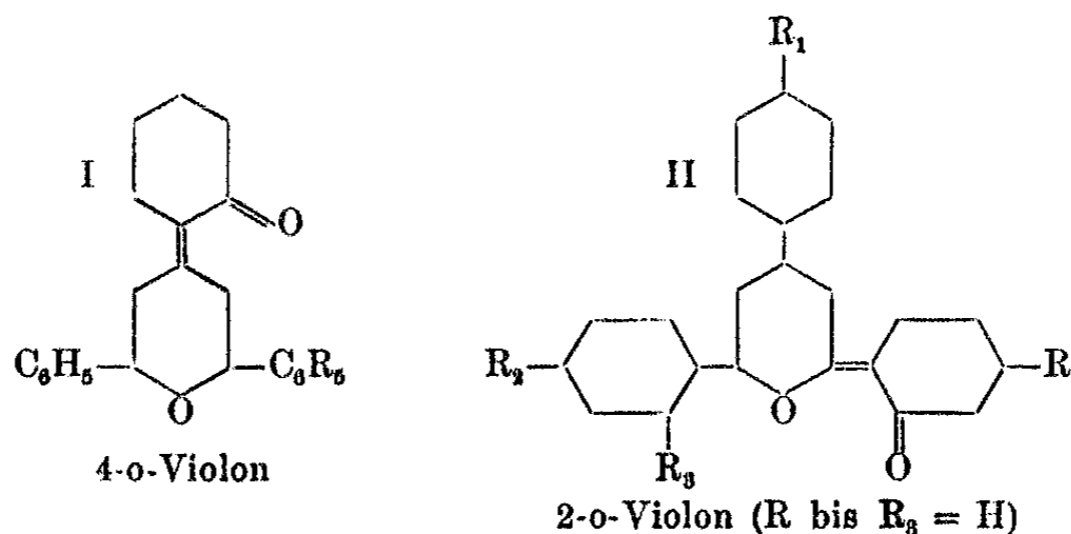
¹⁾ XVI. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 111, 340 (1925).

²⁾ VII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 111, 153 (1925).

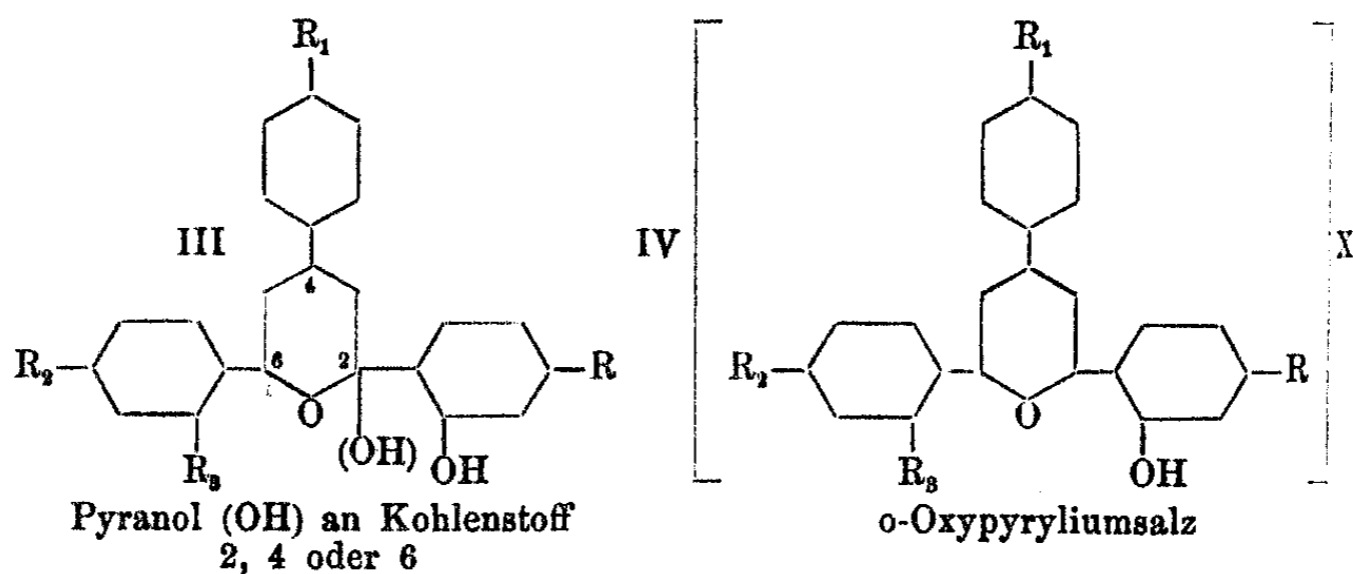
³⁾ Ber. 52, 1195 (1919); 53, 252 (1920); 54, 825 (1921).

⁴⁾ Ann. Chem. 440, 89 (1924).

tiefblaue Verbindung in Freiheit gesetzt alsbald in der Weise isomerisiert, daß das bereits von Feuerstein und v. Kostanecki¹⁾ auf andere Weise erhaltene Phenacylidenflaven, also ein Derivat der Benzopyronreihe entsteht.



Da eine derartige Umlagerung bei 2-o-Violonen (II) nicht eintreten kann, gelang es, mehrere Vertreter derselben zu bereiten. Diese o-Violone der α -Reihe sind schwer lösliche, hochschmelzende, violettblaue Substanzen, die sich in ihrem Äußern und in ihrem Verhalten kaum von den p-Violonen unterscheiden. Sie liefern, wie diese, mit Säuren sofort die Pyryliumsalze zurück. Bleiben sie in wasserhaltigen Lösungsmitteln stehen, so nehmen sie 1 Mol. Wasser auf unter Entfärbung und Bildung der farblosen Pyranole (III):



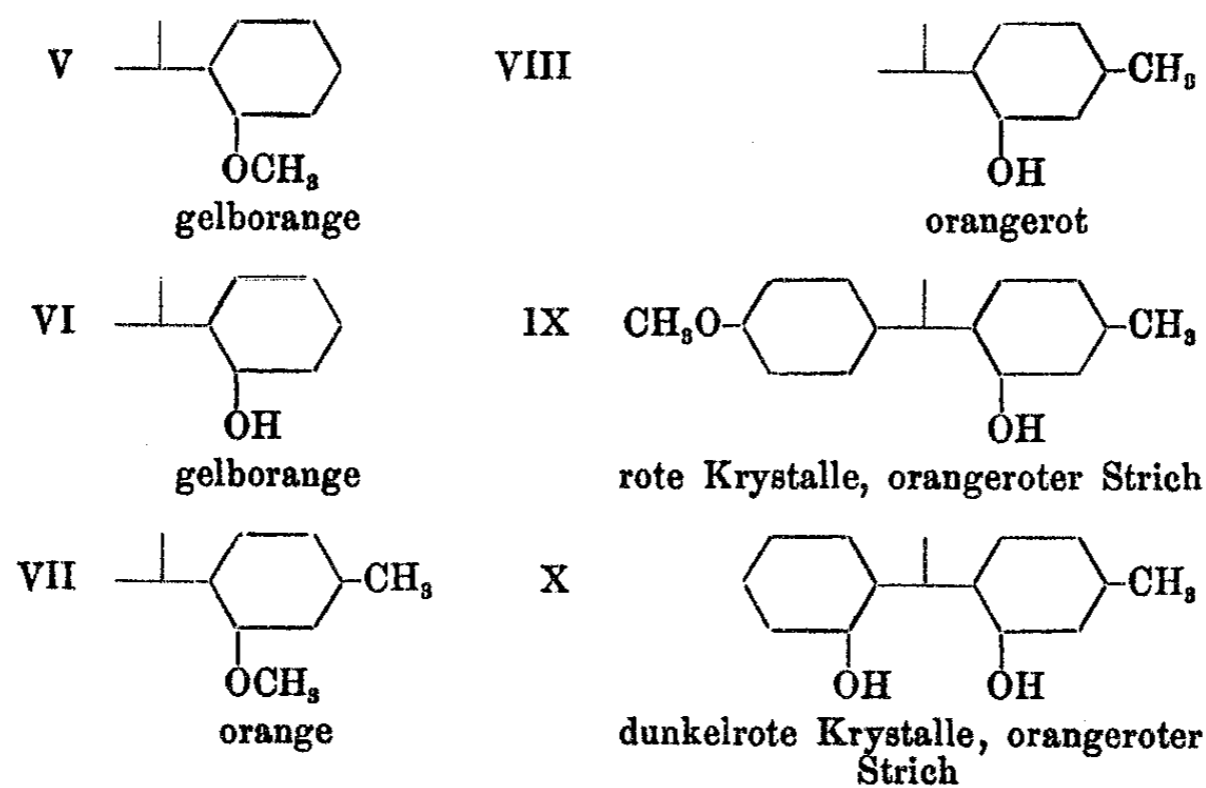
Ogleich diese Pseudobasen mit Säuren leicht wieder Pyryliumsalze gaben, die dann mit schwachen Alkalien wieder in die Violone verwandelt werden konnten, schienen sie zu

¹⁾ Ber. 31, 710 (1898).

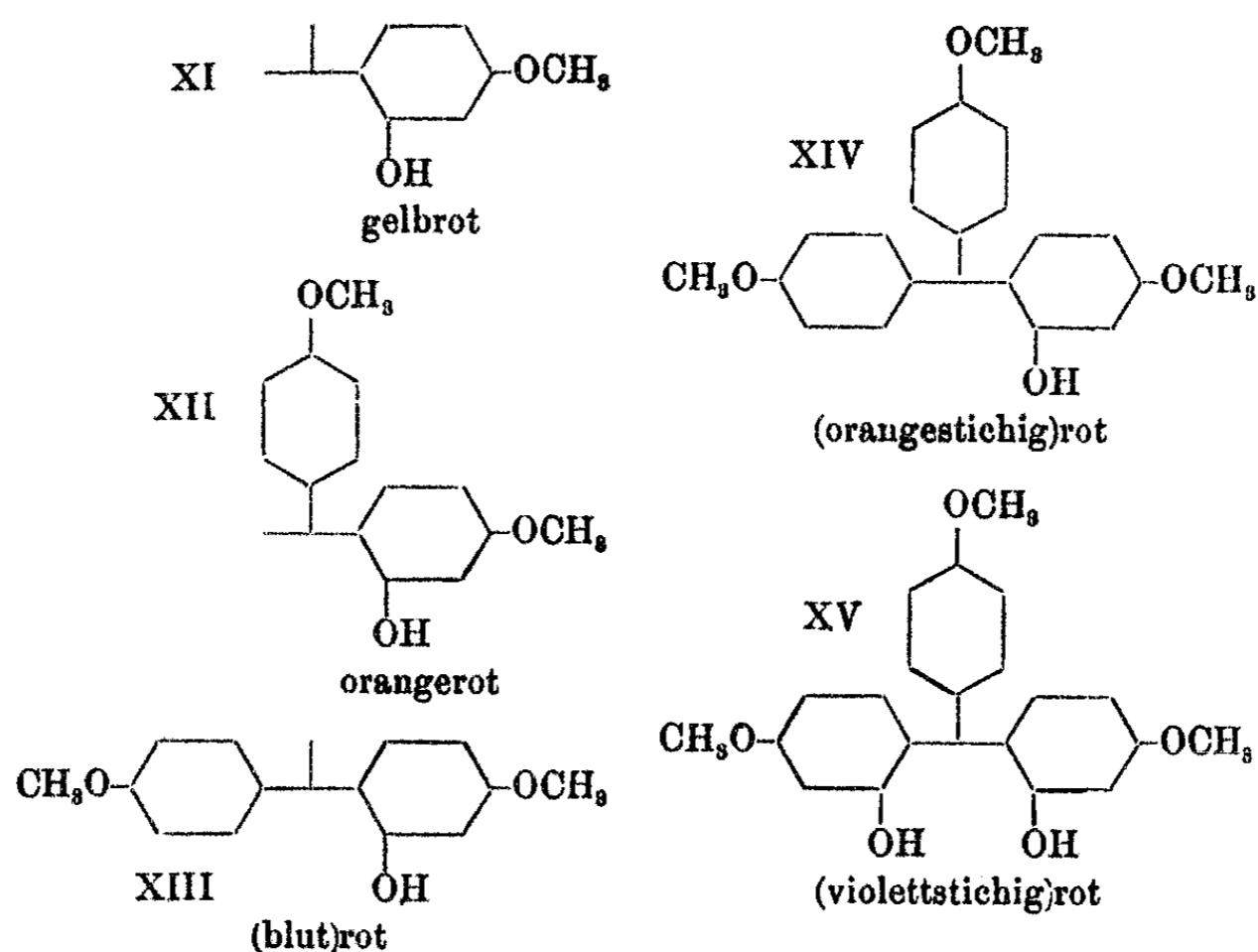
den letzteren in keiner direkten Beziehung mehr zu stehen, da es nicht gelang, sie bei anhaltendem Erhitzen auf 110° in die blauen Anhydrobasen zurückzuverwandeln, wie dies bei den p-Isomeren ohne weiteres möglich ist. Wir glaubten anfangs, diese Beobachtung für die Formulierung verwenden zu können in dem Sinne, daß das Hydroxyl der Pyranole nicht an das C-Atom-2- herangetreten sein könne, da alsdann ein leichter Wasserungsverlust wahrscheinlich schien. Nun zeigte es sich aber, daß bei höheren Temperaturen, meist gegen 180° , in einigen Fällen doch eine Blaufärbung eintrat, wodurch klar wurde, daß diese Wasserabspaltung gegenüber den entsprechenden Pyranolen der p-Reihe erschwert ist, eine Erfahrung, die bei anderen Farbstoffklassen übrigens auch schon bekannt ist. Somit bleibt die Stellung des Hydroxyls unbestimmt.

Die Herstellung der Violone geschah über die Perchlorate, die in oft beschriebener Weise durch Kondensation von Chalkonderivaten mit Ketonen erhalten wurden. Wir kamen so zu o-Oxy- und o-Methoxytriphenylpyryliumperchloraten und konnten dieselben bezüglich ihrer Farbe miteinander vergleichen.

Tabelle A

Triphenylpyryliumperchlorate¹⁾ mit o-Substituenten.

¹⁾ \perp bedeutet ein 2,4,6-Triphenylpyrylium. Die Phenylkerne, welche Substituenten tragen, sind ausgeschrieben.



Aus dieser Zusammenstellung ist erkennbar, daß die Häufung von Methoxygruppen keine stetig bathochrome Wirkung hat. Auch ist bemerkenswert, daß Methyl in p-Stellung eines o-substituierten Phenylkernes bathochrom wirkt und zwar ebenso stark wie Methoxyl, im Falle VIII und XI sogar stärker.

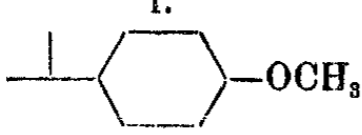
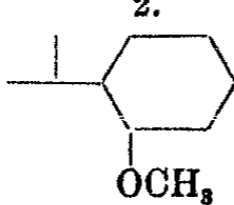
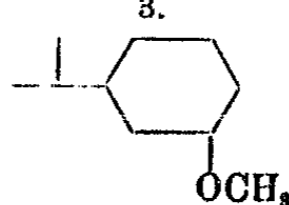
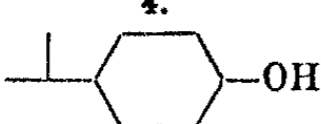
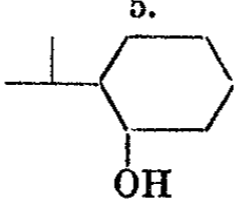
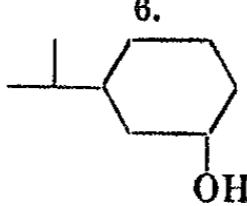
Es wurde ferner versucht, die Beständigkeit o-substituierter Pyryliumsalze zu messen und mit derjenigen des 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorates zu vergleichen, und zwar nach dem von W. Dilthey und W. Radmacher¹⁾ angegebenen Verfahren.

Es zeigte sich jedoch hierbei, daß diese Methode keine einwandfreien Resultate liefert. Zunächst fiel auf, daß die für 0,1 g Triphenylpyryliumperchlorat nach Lösen in 20 ccm Aceton und 50 ccm Alkohol bis zur Trübung benötigte Wassermenge weitgehend verschieden war von derjenigen, welche die genannten Autoren angeben. Diese fanden nämlich 41,2 ccm (a), während wir bei zwei Versuchen 94 ccm (b) und 126 ccm (c) benötigten. Während nun die bei Versuch a verwandte Qualität der Lösungsmittel nicht ermittelt werden konnte, wurden die

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 153 (1925).

unter b und c angegebenen Mengen unter äußerlich anscheinend gleichen Bedingungen erhalten. Das Ausfallen der Pseudobase hängt somit wahrscheinlich von mehreren Faktoren ab und nicht allein von dem Moment der Hydrolyse. Eingehende Beobachtung zeigte, daß die Temperatur hier eine wesentliche Rolle spielt, indem das Ausflocken um so eher eintritt, je kälter die Flüssigkeit ist. Es handelt sich daher bei diesen Versuchen vielleicht nur um eine Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse der Pseudobase in Aceton-Alkohol und Wasser, obwohl auch nach Ausflocken der ersten Anteile der Pseudobase stets noch undissoziiertes Salz in der noch farbigen bzw. fluoreszierenden Lösung vorhanden sein mußte. Aus diesem Grunde verzichten wir auf die Wiedergabe unserer Daten. Durchaus bestätigt werden konnte hingegen die Angabe von W. Dilthey und W. Radmacher betreffend die Beständigkeit des α, p -Oxytriphenylpyryliumperchlorats (Tabelle B, 4).

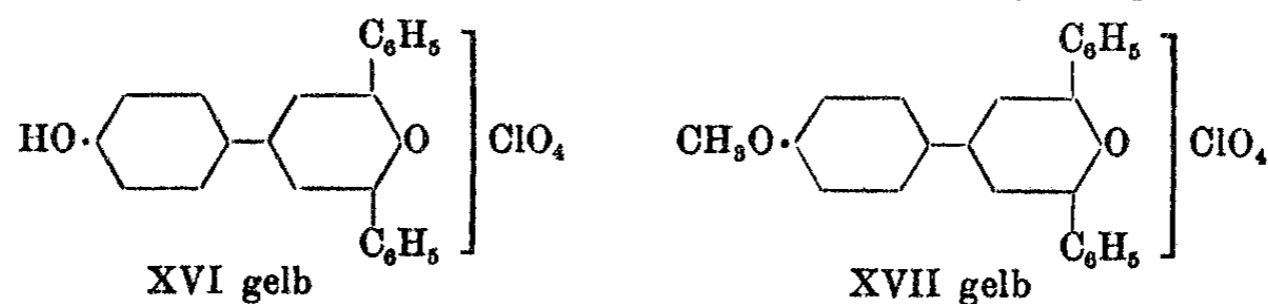
Tabelle B

<p>1.</p> 	<p>2.</p> 	<p>3.</p> 
<p>orangerot Fluorescenz: grüngelb (stark)</p>	<p>gelborange Fluorescenz: grün</p>	<p>gelborange Fluorescenz: grünlich- gelb (schwach)</p>
<p>4.</p> 	<p>5.</p> 	<p>6.</p> 
<p>orange Fluorescenz: grüngelb</p>	<p>gelborange Fluorescenz: grün (schwach)</p>	<p>orangegelb Fluorescenz: blaugrün (schwach)</p>

— bedeutet ein 2,4,6-Triphenylpyrylium. Die Phenylkerne, welche Substituenten tragen, sind ausgeschrieben.

Dies ist in der Tat gegen Wasser sozusagen unempfindlich und unbegrenzt haltbar. Entsteht bei Wasserzugabe zu seiner Alkohol-Acetonlösung ein Niederschlag, so ist derselbe, wie wiederholt festgestellt wurde, unverändertes, in Wasser weniger als in dem Gemisch lösliches Perchlorat, während die Mutter-

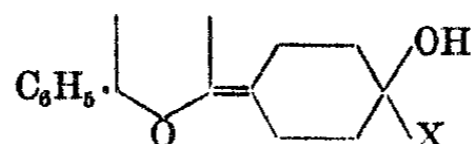
lauge bei weiterer Verdünnung mit Wasser nun keinerlei Trübung mehr zeigt. Vorausgesetzt bleibt hierbei allerdings, daß das angewandte Wasser keine Spur Alkali enthält, da sonst Anhydrobasenbildung unter Farbvertiefung eintritt. Um zu prüfen, ob diese Verhältnisse auch in der γ -Reihe vorliegen, haben wir die Perchlorate des 2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)pyryliums (XVI) und seines Methyläthers (XVII) dargestellt.



Obgleich sich dieselben in der Farbe nicht unterscheiden, ist ihre Salzbeständigkeit außerordentlich verschieden. Das methylierte Salz (XVII) ist gegenüber Wasser nur unwesentlich — schätzungsweise 12—15% — beständiger als das unsubstituierte Triphenylpyryliumperchlorat. Der entmethylierte Vertreter hingegen zeigt gegenüber alkalifreiem Wasser eine absolute Unempfindlichkeit.

Daß an diesen Verhältnissen das freie Hydroxyl nicht direkt schuld ist, ergibt sich daraus, daß das Perchlorat des 2-(2-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliums gegen Wasser ebenso unbeständig ist, wie das unsubstituierte Triphenylpyrylium selbst; bei zwei Versuchen erwies es sich sogar als leichter hydrolysierbar als dieses.

Diese außergewöhnliche Hydrolysenbeständigkeit einer p-Oxyverbindung steht nicht vereinzelt da. Wenn wir sie theoretisch verwerten wollen, so schließt sie eine Chinocarbooniumformel



u. E. vollständig aus, da diese eine leichte Abspaltung von Säure erwarten läßt. Die große Resistenz gegen Wasser muß vielmehr bedingt sein durch die Beständigkeit des positiven Ions. Wodurch es kommt, daß gerade die p-Oxyverbindung eine derartige Ionenbeständigkeit aufweist, ist vorderhand unerklärlich.

Was die Farbe betrifft, so ergibt sich aus voranstehender Tabelle B, in welche nur Perchlorate aufgenommen sind, daß in der Reihe der Methoxyverbindungen die tiefste Farbe bei der p-Verbindung liegt und daß die o- und m-Isomeren sich in der Farbe kaum unterscheiden. Bei den nichtmethylierten Oxysalzen sind die Farbunterschiede allgemein sehr gering, zeigen aber ebenfalls in der p-Verbindung den tiefsten Farbton.

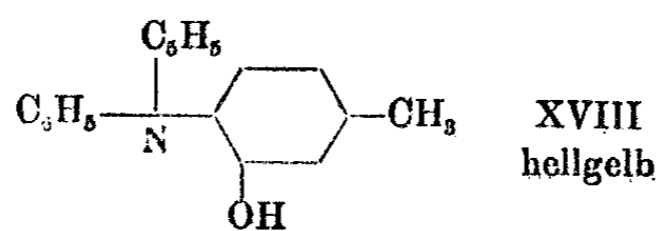
Vergleichen wir in vertikaler Richtung, so zeigt sich Methoxyl als Auxochrom dem Hydroxyl überlegen sowohl in der p- als auch in der m-Reihe, während in der o-Reihe kein wesentlicher Unterschied besteht.

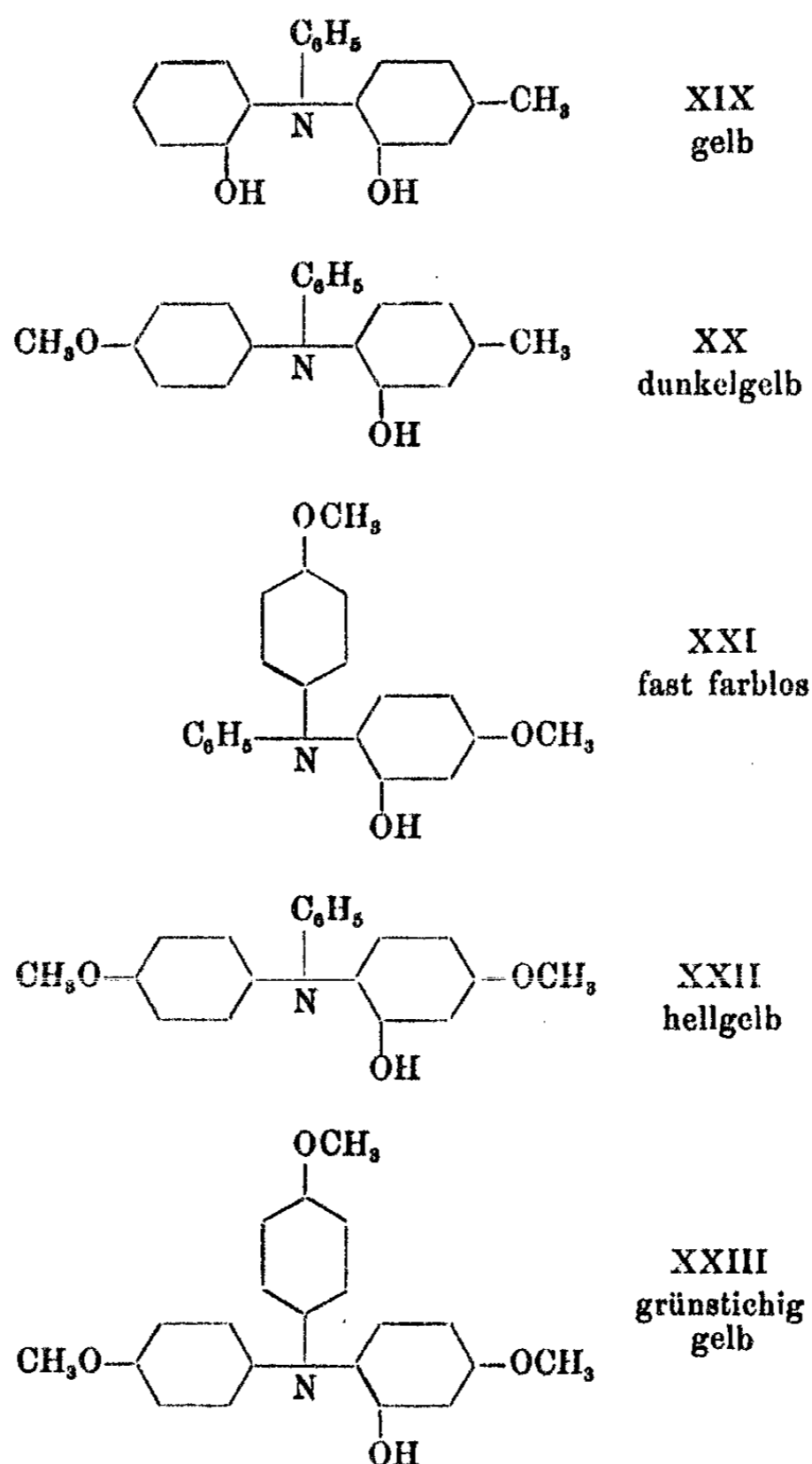
Daß Farbe und Basizität in keiner direkten Beziehung zueinander stehen, zeigt besonders deutlich der Vergleich von 1 und 4 — die außerordentlich hydrolysenbeständige p-Oxyverbindung 4 ist entschieden heller farbig als das viel unbeständigere Salz 1.

Die Fluoreszenzfarbe in konzentrierter Schwefelsäure zeigt eine gewisse Regelmäßigkeit nur bei den Oxyverbindungen 6 bis 4, indem dieselbe in der m-Verbindung nur blaugrün ist und durch Verschieben des OH nach o- und p-Stellung in bathofluorem Sinne beeinflußt wird.

Arylierte Pyridine und Pyridiniumverbindungen

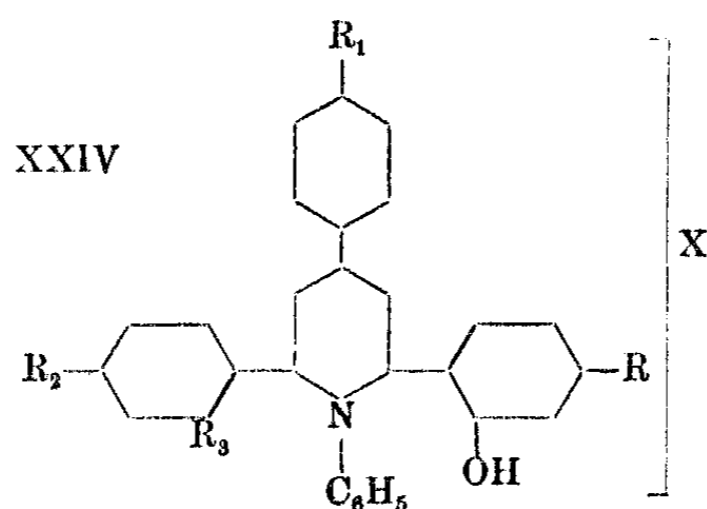
Einige der gewonnenen Piryliumsalze haben wir mit Ammoniak in die isologen Pyridine übergeführt und hierbei wieder beobachtet, daß die ganz schwachen Chromophore des Pyridins, die auch im 2,4,6-Triphenylpyridin nicht besonders hervortreten, durch geeignete Substituenten derart verstärkt werden, daß die Basen deutlich gelb werden, wie die Beispiele XVIII—XX zeigen. Daß aber zur o-ständigen OH-Gruppe eingeführte, sonst kräftig bathochrom wirkende Methoxygruppen dies unter Umständen gar nicht oder nur wenig tun, zeigen die unter XXI—XXIII aufgeführten Pyridine.





$\frac{1}{N}$ bedeutet einen Pyridinkern

Durch Einwirkung von Anilin auf die Piryliumsalze erhielten wir N-Phenylpyridiniumsalze (XXIV), bezüglich deren Eigenschaften auf die früheren Mitteilungen verwiesen sei. Obwohl dieselben als fast farblose Salze mit Alkalien in tiefrote Anhydrobasen übergehen, gelang es nicht, eine derselben zur Krystallisation zu bringen.



Meinem Privatassistenten Herrn Dr. Carl Berres danke ich sehr für seine geschickte Hilfe bei dieser Arbeit.

Versuche

Pyryliumverbindungen aus o-Oxy- und o-Methoxyacetophenon

Das zu den folgenden Versuchen notwendige o-Oxyacetophenon wurde nach der Methode von Fries¹⁾ gewonnen. Seine Methylierung geschah durch Auflösen in Natronlauge, und abwechselnde Zugabe von Dimethylsulfat und Natronlauge bis kein Keton mehr in der Lauge nachweisbar war. Das abgeschiedene Öl zeigte bei 13 mm den Sdp. 120—122°.²⁾

0,1855 g gaben 0,3585 g CO₂ und 0,0822 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂ :		Gefunden:
C	72,0	27,1 %
H	6,7	6,7 „

2-(2-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (VI)

Die Lösung von 2 g Chalkon und 1,25 g o-Oxyacetophenon in 10 ccm Essigsäureanhydrid wird mit 6—8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 16 Stunden auf 70—80° erwärmt. Das aus der mit Alkohol versetzten Mischung mit Überchlorsäure gefällte Perchlorat bildet, aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert, gelborange Krystalle vom Schmp. 216—219°. Löst sich in

¹⁾ Fries und Pfaffendorf, Ber. 43, 215 (1910).

²⁾ Klages, Ber. 36, 3589 (1903).

konzentrierter Schwefelsäure mit schwacher, dunkelgrüner Fluorescenz. Die alkoholische Lösung fluoresciert nicht.

0,1737 g verbrauchten 4,0 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ O ₆ Cl:		Gefunden:
Cl	8,35	8,2 %

2-(2-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (V)

Dieses Salz wurde hergestellt wie das vorige, nur wurde die Erhitzungsdauer auf 2 Tage ausgedehnt. Das aus Alkohol in gelborange Nadelchen krystallisierende Perchlorat schmilzt bei 192°. Während die alkoholische Lösung nicht fluoresziert, zeigt sich in konzentrierter Schwefelsäure eine etwas stärkere grüne Fluorescenz als bei oben beschriebener Verbindung mit freier Hydroxylgruppe.

0,1586 g verbrauchten 3,7 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₉ O ₆ Cl:		Gefunden:
Cl	8,1	8,3 %

Pyrylium- und Pyridiniumverbindungen aus o-Oxy- und o-Methoxy-p-methylacetophenon

Das zu den folgenden Versuchen verwandte Acetylkresol wurde nach Wittig¹⁾ dargestellt. Seine Methylierung erfolgte wie oben bei o-Methoxyacetophenon beschrieben. Das Öl ging bei 14 mm bei 136—137° über.

0,1156 g gaben 0,3098 g CO₂ und 0,0774 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₂ :		Gefunden:
C	73,2	73,1 %
H	7,3	7,5 „

2-(2-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (VII)

Die Kondensation von o-Aceto-p-kresolmethyläther mit Chalkon erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Das in orange Nadelchen krystallisierende Perchlorat schmolz bei 195°. Die orangegelbe Lösung des Salzes in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert äußerst schwach grünlichgelb.

¹⁾ Ber. 57, 89 (1924).

0,1040 g verbrauchten 2,35 ccm n/10-AgNO-Lösung.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_6Cl$:	Gefunden:
Cl 7,8	8,0 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenyl-
pyryliumperchlorat (VIII)

Zur Kondensation gelangten Acetylkresol und Benzalacetophenon. Das bei 226° schmelzende Perchlorat bildet aus Alkohol oder Eisessig orangefarbene Krystalle. Fluorescenzerscheinungen treten auch in konzentrierter Schwefelsäure nicht auf.

0,1468 g gaben 0,0482 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_6Cl$:	Gefunden:
Cl 8,08	8,12 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenyl-
pyryliumchlorid (VIII)

Das Kondensationsgemisch aus Chalkon und Acetylkresol wird mit Wasser versetzt, wobei ein harziges Produkt ausfällt. Dieses wird in Alkohol oder Eisessig gelöst und dann durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Chlorid in Form von roten Nadeln gefällt, die bei 256° schmelzen.

0,1861 g verbrauchten 4,85 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_5Cl$:	Gefunden:
Cl 9,46	9,24 %

Beim Versuch der Darstellung des Chlorids erhält man manchmal ein gelbes Salz, welches man auch dadurch bereiten kann, daß man das rote Chlorid in einem Gemisch von Eisessig und konzentrierter Salzsäure löst und Chlorwasserstoff einleitet.

0,1925 g verbrauchten 8,75 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_5Cl_2$:	Gefunden:
Cl 17,2	16,1 %

Der etwas zu gering gefundene Chlorgehalt zeigt, daß das Salz leicht HCl verliert, dies geschieht auch beim Erhitzen, so daß der Schmelzpunkt unscharf etwa gegen 260° liegt.

Pikrat. Dieses wird aus der alkoholischen des Chlorids oder Perchlorats durch Pikrinsäure als orangefarbene Nadeln vom Schmp. 282° gefällt.

0,1467 g gaben 9,8 ccm N bei 23° und 749 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}O_9N_3$:		Gefunden:
N	7,41	7,59 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol
(entsprechend VIII)

Eine Lösung des Perchlorats in Pyridin wird tropfenweise mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach einiger Zeit fallen gelbstichige Krystalle aus, die aus Alkohol umgelöst bei 124° schmelzen.

0,1362 g gaben 0,403 g CO_2 und 0,0693 g H_2O .

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	80,9	80,7 %
H	5,6	5,69 „

Diese Pseudobase ist relativ beständig. Ihre Schmelze ist gelb bis braun, wird aber auch beim Überhitzen nicht blau. Ihre absolut alkoholische Lösung wird bei anhaltendem Kochen zwar grünlich, läßt jedoch beim Erkalten die unveränderte Pseudobase wieder fallen. Daß es sich um die gesuchte Pseudobase handelt, geht daraus hervor, daß sie mit Pikrinsäure das Pikrat vom Schmp. 282° gibt. Alle Versuche, die blaue Anhydrobase, die in wasserhaltigem Pyridin vorhanden zu sein scheint, zu isolieren, schlugen fehl.

2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol
(entsprechend VIII)

Das oben beschriebene Chlorid wird in Essigsäureanhydrid so lange erhitzt, bis die rote Lösung gelbbraun geworden ist. Man gießt in Wasser und löst das gelbe Harz aus Alkohol um. Die gelblichen Nadeln schmelzen bei 114—115°, und werden bei höherer Temperatur bläulich.

0,162 g gaben 0,4648 g CO_2 und 0,0813 g H_2O .

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_4$:		Gefunden:
C	78,4	78,1 %
H	5,55	5,6 „

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (XVIII)

Dieses Pyridinderivat bildet sich beim Erwärmen eines entsprechenden Pyryliumsalzes mit Ammoniak. Aus Alkohol

umkrystallisiert, erhält man dasselbe in hellgelben Nadeln vom Schmp. 148—149°. Es löst sich nicht in verdünnten Alkalien und zeigt weder in Eisessig noch in konzentrierter Schwefelsäure Fluorescenz. Alkoholische Salzsäure löst leicht.

0,1363 g gaben 5,1 ccm N bei 21° und 743 mm.

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

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-
4-phenylpyryliumperchlorat (X)

Aus dem 20 Stunden lang erhitzten 2 g Benzal-o-oxyacetophenon und 1,35 g Acetylkresol enthaltenden Kondensationsgemisch erhält man aus Alkohol umkrystallisiert dunkelrote Krystalle mit bläulichem Glanz und orangerotem Strich, die bei 238° schmelzen. Weder in Alkohol noch in konzentrierter Schwefelsäure zeigen sich Fluorescenzerscheinungen. Die Lösung dieses Salzes in Aceton-Alkohol läßt mit Wasser braune, haarförmige Gebilde fallen, welche in Äther unlöslich sind, aber noch Chlor enthalten. Sie stellen daher nicht die Anhydrobase vor, sind vielmehr wahrscheinlich ein basisches Salz.

0,1646 g gaben 0,0492 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_7Cl$:		Gefunden:
Cl	7,8	7,4 %

Chlorid. Löst man obiges Perchlorat in einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure und leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, so erhält man feine, rote Nadeln, die bei 241° schmelzen.

0,1568 g verbrauchten 4,0 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_8Cl$:		Gefunden:
Cl	9,1	9,2 %

Pikrat. Aus dem Perchlorat mittels Pikrinsäure. Umkrystallisierbar aus Eisessig. Schmp. 244—245°.

0,1718 g gaben 10,8 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{21}O_{10}N_3$:		Gefunden:
N	7,2	7,25 %

6-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-2-(2-violon)
(entsprechend II, R und R₁ = H, R₂ = CH₃, R₃ = OH)

Die alkoholische Lösung des vorher beschriebenen Perchlorats wird mit einigen Tropfen Pyridin und viel Wasser versetzt.

Die rasch ausfallende blaue Anhydrobase ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, sie wurde daher, da sie halogen- und aschefrei war, nach Trocknen bei 109° analysiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 277—278°.

0,1566 g gaben 0,4646 g CO₂ und 0,0786 g H₂O.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ O ₃ :		Gefunden:
C	81,85	80,94 %
H	5,1	5,6 „

2-(2-Oxyphenyl)-4-phenyl-6-(2-oxy-4-methylphenylpyranol) [entsprechend (X)]

Löst man obiges Perchlorat in Pyridin und versetzt sehr langsam unter Schütteln mit Wasser, so erhält man keine blaue Verbindung, sondern eine aus Alkohol in schwach gelblichen Krystallen auskrystallisierbare Pseudobase, die bei 152° schmilzt. Aus dieser auf irgendeine Weise, z. B. durch Erhitzen die blaue Anhydrobase zu erhalten, gelingt nicht; gegen 170° wird die Pseudobase braun.

0,1835 g gaben 0,5166 g CO₂ und 0,092 g H₂O.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₀ O ₄ :		Gefunden:
C	77,42	76,8 %
H	5,38	5,6 „

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (XIX)

Aus obigem Perchlorat mit konzentriertem Ammoniak. Die gelbe Base ist aus Alkohol umkrystallisierbar und schmilzt dann bei 167°. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und zeigt in konzentrierter Schwefelsäure keine Fluorescenz.

0,1692 g gaben 6 ccm N bei 24° und 763 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₉ O ₂ N:		Gefunden:
N	3,9	4,1 %

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 236°.

0,1768 g gaben 14,8 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für C ₃₀ H ₂₁ O ₉ N ₄ :		Gefunden:
N	9,64	9,63 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-
4-phenylpyryliumperchlorat (IX)

Dieses Salz wird in üblicher Weise durch Kondensation von Benzal-p-methoxy-acetophenon und Acetylkresol erhalten. Es kann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden, bildet rote Krystalle mit orangerotem Strich und schmilzt dann bei 266°. Fluorescenz zeigt das Salz in keinem Lösungsmittel. Versetzt man die Aceton-Alkohollösung des Salzes mit Wasser, so zeigt sich ein brauner Niederschlag, der wie bei X nicht die Anhydrobase vorstellt.

0,1181 g gaben 0,0346 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_7Cl$:		Gefunden:
Cl	7,56	7,25 %

Saures Chlorid. Leitet man in das Kondensationsgemisch von Benzal-p-methoxyacetophenon und Acetylkresol Chlorwasserstoff ein, so fallen rote Nadeln aus, die man aus Eisessig-Salzsäure umlöst und so vom Schmp. 235—238° erhält. Die beiden Chlorbestimmungen betreffen Substanzen verschiedener Darstellung.

0,1971 g verbrauchten 6,95 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.
0,2006 g „ 6,75 ccm „

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_7Cl, \frac{1}{2}HCl$:		Gefunden:
Cl	12,58	12,5 11,92 %

Neutrales Chlorid. Läßt man das halbsaure Chlorid einige Zeit über gebranntem Kalk stehen, so verliert es Salzsäure und geht dabei unter tiefer Rötung in das neutrale Salz über, welches ebenfalls bei 235—238° schmilzt.

0,178 g verbrauchten 4,2 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_7Cl$:		Gefunden:
Cl	8,76	8,46 %

Pikrat. Dieses Salz wird durch Umsetzen des Perchlorats mit Natriumpikrat erhalten. Es bildet rote Nadeln vom Schmelzpunkt 278°.

0,1704 g gaben 10,6 ccm N bei 22° und 768 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{23}O_{10}N_3$:		Gefunden:
N	7,03	7,27 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (entsprechend IX)

Das entsprechende Perchlorat wird unter leichtem Erwärmen in Pyridin gelöst und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser versetzt. Die sich abscheidenden braunen Krystalle der Pseudobase werden durch Umlösen aus Alkohol fast farblos und schmelzen bei 126°. Die Schmelze ist von brauner Farbe, eine blaue Stufe wurde erst gegen 190° beobachtet. Mit Pikrinsäure liefert die Pseudobase das bei 278° schmelzende Pikrat zurück.

4,841 mg gaben 13,765 g CO₂ und 2,51 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₅ H ₂₂ O ₄ :		Gefunden:
C	77,72	77,55 %
H	5,7	5,8 „

2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (entsprechend IX)

Zur Acetylierung der Hydroxylgruppe wird das oben beschriebene Perchlorat einige Zeit mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Salz aus und wird aus Eisessig umkristallisiert in braungelben Krystallen vom Schmelzpunkt 218—219° erhalten.

0,1836 g gaben 0,0517 g AgCl.

Berechnet für C ₂₇ H ₂₈ O ₆ Cl:		Gefunden:
Cl	6,94	6,96 %

Acetylierte Pseudobase

Die alkoholische Lösung vorhergehenden Perchlorats wird mit natriumacetathaltigem Wasser versetzt. Aus Alkohol umgelöst erhält man gelbliche Krystalle vom Schmp. 134°.

0,1533 g gaben 0,4232 g CO₂ und 0,0764 g H₂O.

Berechnet für C ₂₇ H ₂₄ O ₆ :		Gefunden:
C	75,7	75,31 %
H	5,6	5,57 „

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (XX)

Die alkoholische Lösung des entsprechenden Pyryliumperchlorats wird mit Ammoniak einige Stunden erhitzt. Aus

Alkohol umkrystallisiert bildet die Base bräunliche, bei 145° schmelzende glänzende Krystalle. Die Base löst sich nicht in Alkalien und zeigt in konzentrierter Schwefelsäure äußerst schwache grüne Fluoreszenz.

0,1622 g gaben 5,7 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_2N$:		Gefunden:
N	3,81	4,12 %

1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methyl-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridinium-pikrat
(XXIV, R = CH₃, R₂ = OCH₃, R₁ und R₃ = H)

Das entsprechende Piryliumpikrat wird einige Stunden mit überschüssigem Anilin erwärmt, wobei die dunkelrote Farbe der Lösung in Gelb übergeht. Das mit Äther gefällte Pikrat wird aus Alkohol in orangegelben Krystallen vom Schmp. 219° erhalten.

0,1696 g gaben 12,5 ccm N bei 18° und 767 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{28}O_5N_4$:		Gefunden:
N	8,33	8,58 %

Perchlorat. Analog dem vorigen aus dem entsprechenden Piryliumperchlorat dargestellt. Die aus Alkohol umgelösten gelben Krystalle schmelzen bei 304—305°.

0,1253 g gaben 0,0316 g AgCl.

Berechnet für $C_{31}H_{26}O_4NCl$:		Gefunden:
Cl	6,52	6,23 %

Obschon die Lösung des Perchlorats mit Ammoniak ein rotbraunes Produkt liefert, welches jedenfalls die Anhydrobase vorstellt, mußten wir auf die Analyse verzichten, da es nicht gelang, die Verbindung zu krystallisieren.

Pirylium- und Pyridiniumsalze aus Päonol

Das in den folgenden Versuchen nötige Päonol wurde durch Methylieren von Resacetophenon¹⁾ bereitet.

Um ein Piryliumsalz darzustellen, welches den Rest des Päonols enthält, konnten wir entweder vom Benzalacetophenon ausgehen und dies mit Päonol kondensieren, oder Benzal-

¹⁾ Nencki und Sieber, Dies. Journ. [2] 23, 147 (1881).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 114.

päonol mit Acetophenon zusammenlegen. Beide Wege führten zum Ziel, das zu gewinnende Perchlorat blieb jedoch amorph, auch gelang es nicht, über die Acetylverbindung zu kristallinen Salzen zu kommen.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-
6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (XIII)

Die Lösung von 2 g Benzalpäonol und 1,2 g p-Methoxyacetophenon in 12 ccm Essigsäureanhydrid wird mit 6 bis 7 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zwei Tage bei 60—70° gehalten. Die dunkelrote Flüssigkeit versetzt man mit derselben Menge Alkohol und fügt nach einigen Stunden 70 proz. Überchlorsäure im Überschuß hinzu. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert und dann das Perchlorat in feinen, blutroten Nadelchen vom Schmp. 259—260° erhalten.

0,1124 g verbrauchten 2,25 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₆ H ₃₁ O ₈ Cl:	Gefunden:
Cl 7,3	7,1 %

6-(4-Methoxy)-2-(4-methoxy-2-violon)
(II, R = OCH₃, R₁ u. R₃ = H, R₂ = OCH₃)

Eine alkoholische Lösung des voranstehenden Perchlorats wird zunächst mit Pyridin und dann sofort mit viel Wasser versetzt, wodurch die blaue Anhydrobase sofort in feinen Nadelchen ausfallen muß, da bei langsamer Fällung Carbinolisierung eintritt. Ebenso rasch muß das Umkrystallisieren geschehen. Die Base wird beim Liegen oberflächlich grau, wobei die Strichfarbe und auch die Lösungsfarbe in Alkohol blau bleibt. Ob diese Entfärbung auf Pseudobasenbildung oder Polymerisation zurückzuführen ist, wurde nicht untersucht. Der Schmelzpunkt der blauen Base liegt gegen 215°, ist aber sehr unscharf und mit Zersetzung verbunden. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot mit grügelber Fluorescenz.

0,1092 g gaben 0,3115 g CO₂ und 0,0527 g H₂O.

Berechnet für C ₂₅ H ₃₀ O ₄ :	Gefunden:
C 78,1	77,8 %
H 5,2	5,4 „

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (entsprechend XIII)

Löst man vorgenanntes Perchlorat in Pyridin und versetzt langsam mit Wasser, so verblaßt die blaue Lösung und wird schließlich farblos. Alsdann fällt man die Pseudobase vollends aus und erhält aus Alkohol farblose, etwas gelbstichige Krystalle, die bei 128—129° schmelzen. Erhitzt man weiter, so bemerkt man zwischen 180 und 200° deutliche Blaufärbung — Wasserverlust —, die aber bald in braun übergeht, und oberhalb 250° Zersetzung. Die Pseudobase kann ohne Veränderung tagelang bei 110° getrocknet werden.

0,116 g gaben 0,3185 g CO₂ und 0,054 g H₂O.

Berechnet für C ₂₅ H ₂₂ O ₅ :		Gefunden:
C	74,6	74,88 %
H	5,5	5,2 „

Pikrat. Aus der alkoholischen Lösung obiger Pseudobase mit Pikrinsäure gefällt und aus Eisessig umgelöst, zeigt das Salz rote Nadeln vom Schmp. 289—290°.

0,148 g gaben 8,7 ccm N bei 16° und 768 mm.

Berechnet für C ₃₁ H ₂₃ O ₁₁ N ₃ :		Gefunden:
N	6,8	7,02 %

Dasselbe Pikrat wurde aus dem Perchlorat durch Umsetzen mit Natriumpikrat erhalten.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyridin (XXII)

Die alkoholische Lösung des oben beschriebenen Pyryliumperchlorats wird mit Ammoniak erhitzt, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Die beim Erkalten ausfallende Krystallmasse wird aus Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 145° erhalten.

0,177 g gaben 5,7 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für C ₂₆ H ₂₇ O ₃ N:		Gefunden:
N	3,7	3,8 %

Die Verbindung ist unlöslich in heißer verdünnter Natronlauge. Ihre blaßgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt blaugrüne Fluorescenz, die nach einiger Zeit blauer wird.

Perchlorat des 1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridiniums
(XXIV, R und R₂ = OCH₃, R₁ und R₃ = H)

Das mehrfach erwähnte Pyryliumperchlorat wird in wenig reinem Anilin gelöst und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs tiefrote Farbe der Lösung in gelb übergegangen ist. Alsdann fällt man mit Äther und krystallisiert das ausgefallene gelbbraune Produkt aus überchlorsäurehaltigem Alkohol um. Sechseckige, grünstichig gelbe Blättchen vom Schmp. gegen 210° unter Zersetzung.

0,1224 g verbrauchten 2,2 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₃₁ H ₂₆ O ₇ ClN:	Gefunden:
Cl 6,3	6,37 %

Pikrat. Das zu obigem Perchlorat gehörende Pikrat kann sowohl aus diesem als auch aus dem entsprechenden Pyryliumpikrat mit Ammoniak erhalten werden.

Es krystallisiert aus Eisessig in tiefgelben Prismen, die bei 256—257° schmelzen.

0,1524 g gaben 10,3 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für C ₃₇ H ₂₈ O ₁₀ N ₄ :	Gefunden:
N 8,14	7,9 %

Aus obigen beiden Salzen kann man die zugehörige Base leicht als rotbraunes, in Alkohol tiefrot lösliches Produkt erhalten, welches aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (XIV)

Molekulare Mengen von Anisalpäonol und p-Methoxyacetophenon werden in derselben Weise kondensiert, wie es oben bei dem Homologen beschrieben wurde. Das Salz krystallisiert aus Eisessig in feinen, orangestichigroten Nadeln, die bei 290—291° u. Z. schmolzen.

0,1105 g verbrauchten 2,1 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₆ H ₂₃ O ₆ Cl:	Gefunden:
Cl 6,9	6,74 %

2,4,6-Tri-(4-methoxyphenyl)-2-(2-violon)
(II, R, R₁ und R₂ = OCH₃, R₃ = H)

Voranstehendes Perchlorat wird in reinem, trockenem Pyridin gelöst und vorsichtig mit wenig Wasser versetzt. Es fallen dann blaue Nadeln aus, die sich aus absolutem Alkohol umkrystallisieren lassen und dann gegen 240—242° schmelzen (Erweichen schon viel früher).

0,107 g gaben 0,2938 g CO₂ und 0,0535 g H₂O.

Berechnet für C ₂₆ H ₂₂ O ₅ :		Gefunden:
C	75,3	74,9 %
H	5,34	5,6 „

Die Anhydrobase löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orange mit grünstichig gelber Fluoreszenz.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-
6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (entsprechend XIV)

Wird eine Pyridinlösung des voranstehenden Perchlorats so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis dieselbe farblos geworden ist und dann erst mit Wasser gefällt, so erhält man aus Alkohol umgelöst gelbstichige Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen bis 146°, ist aber unscharf, da schon vorher unter Wasserverlust Blaufärbung eintreten kann, besonders bei langsamem Erhitzen. Bei raschem Erwärmen tritt die Bläuung manchmal erst gegen 160° auf.

0,1039 g gaben 0,2727 g CO₂ und 0,0584 g H₂O.

Berechnet für C ₂₆ H ₂₄ O ₆ :		Gefunden:
C	72,19	71,6 %
H	5,59	6,29 „

Pikrat. Aus obiger Pseudobase mit Pikrinsäure erhalten und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Salz rote Nadeln, die bei 277—278° u. Z. schmelzen.

0,1388 g gaben 7,8 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für C ₃₃ H ₂₅ O ₁₂ N ₃ :		Gefunden:
N	6,5	6,44 %

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxyphenyl)-
pyridin (XXIII)

Die alkoholische Lösung des entsprechenden Pirylium-perchlorats wird so lange mit Ammoniak erhitzt, bis Gelb-

färbung eingetreten ist. Alsdann fällt man das Pyridin mit Wasser, krystallisiert aus Alkohol um und erhält in heißer verdünnter Natronlauge unlösliche, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 156—157°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünstichig blauer Fluorescenz lösen.

0,1345 g gaben 4,2 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{23}O_4N$:		Gefunden:
N	3,4	3,6 %

1-Phenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-
4,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat
(XXIV, R, R_1 und $R_2 = OCH_3, R_3 = H$)

Das entsprechende Piryliumpikrat wird in reinstem Anilin bis zum Farbumschlag in Gelb erhitzt. Das durch Äther gefällte Salz läßt sich aus Eisessig in braungelben Prismen vom Schmp. 257—258° erhalten.

0,1843 g gaben 12,4 ccm N bei 21° und 735 mm.

Berechnet für $C_{38}H_{30}O_{11}N_4$:		Gefunden:
N	7,8	7,76 %

Perchlorat. Dieses wird aus dem entsprechenden Piryliumperchlorat mit Ammoniak wie oben erhalten, und krystallisiert aus Alkohol in grünlichgelben Prismen, die bei 160 bis 162° unter Schwarzwerden und Zersetzung schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb, aber ohne Fluorescenz lösen.

0,1102 g verbrauchten 1,9 ccm n/10- $AgNO_3$ -Lösung.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_8NCl$:		Gefunden:
Cl	6,0	6,1 %

2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,6-di-(4-oxyphenyl)-
pyryliumchlorid
(entsprechend XIV, alle Methoxygruppen sind entmethyliert)

Man erhitzt das entsprechende Methoxyderivat (Violon oder salzsaures Salz) mit rauchender Salzsäure im Rohr einen Tag lang auf 160—170°. Das Rohprodukt kann aus Eisessig umkrystallisiert werden und zeigt sich dann als violettrote Nadeln vom Schmp. 295°. Das Salz löst sich schwer in Wasser, in verdünnter Natronlauge jedoch leicht mit tiefbraunroter Farbe.

Eine mit Natriumacetat versetzte wasserhaltige Pyridinlösung ist intensiv rotstichig violett.

0,1293 g verbrauchten 3,05 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ O ₅ Cl:		Gefunden:
Cl	8,66	8,36 %

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-
6-phenylpyryliumperchlorat (XII)

Molekulare Mengen Anisalpäonol und Acetophenon werden in der üblichen Weise kondensiert und das Perchlorat, aus Alkohol umkrystallisiert, in orangeroten Krystallen vom Schmelzpunkt 208° erhalten. Die Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbgrün.

0,1295 g verbrauchten 2,7 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₅ H ₂₁ O ₈ Cl:		Gefunden:
Cl	7,3	7,4 %

Pikrat. Dieses wird aus voranstehendem Perchlorat mittels Natriumpikrat in roten, aus viel Eisessig unlöslichen, Nadeln vom Schmp. 275—276° erhalten.

0,1424 g gaben 8,7 ccm N bei 25° und 756 mm.

Berechnet für C ₃₁ H ₂₃ O ₁₁ N ₃ :		Gefunden:
N	6,8	6,98 %

Auf die Isolierung des Violons mußte, schlechter Ausbeuten wegen, verzichtet werden.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-
6-phenylpyridin (XXI)

Diese Base wird aus dem entsprechenden Pyryliumsalz mittels Ammoniak erhalten. Sie bildet, aus Alkohol umgelöst, fast farblose, in verdünnter Natronlauge unlösliche Blättchen, die bei 115° schmelzen.

0,1246 g gaben 4,2 ccm N bei 24° und 758 mm.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₁ O ₃ N:		Gefunden:
N	3,7	3,86 %

1,6-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxy-
phenyl)-pyridiniumperchlorat
(XXIV, R und R₁ = OCH₃, R₂ und R₃ = H)

Dieses Salz wird aus dem entsprechenden Pyryliumperchlorat durch Erhitzen mit Anilin, wie wiederholt be-

schrieben, erhalten. Das zunächst amorphe gelbe Produkt wird aus Alkohol-Äther in gelben Nadeln vom Schmp. 166 bis 168° erhalten.

0,1432 g verbrauchten 2,5 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₃₁ H ₂₆ O ₇ ClN:		Gefunden:
Cl	6,3	6,2 %

Pikrat. Dieses wird ebenfalls aus dem entsprechenden Pyryliumpikrat durch Erhitzen mit Anilin erhalten. Aus Eisessig umgelöst erhält man orange Blättchen vom Schmelzpunkt 281—282°.

0,1567 g gaben 11,5 ccm N bei 23° und 759 mm.

Berechnet für C ₂₇ H ₂₆ O ₁₀ N ₄ :		Gefunden:
N	8,15	8,45 %

2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (XV)

Molekulare Mengen von Anisalpäonol und Päonol werden in der üblichen Weise 2 Tage lang bei 60—70° kondensiert. Das aus Eisessig umgelöste Perchlorat bildet violettstichig rote Nadeln, die bei 245—246° schmelzen.

0,1002 g gaben 0,028 g AgCl.

Berechnet für C ₃₆ H ₂₃ O ₁₀ Cl:		Gefunden:
Cl	6,7	6,9 %

4-(4-Methoxyphenyl)-6-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-2-(4-methoxy-2-violon)
(II, R, R₁ und R₂ = OCH₃, R₃ = OH)

Die mit Pyridin versetzte alkoholische Lösung des vorhergehenden Perchlorats wird zunächst mit so viel Wasser versetzt, daß die rote Farbe in blauviolett übergeht. Alsdann fällt man mit viel Wasser das Violon in blauvioletten Nadeln aus, die bei 268—270° schmelzen und in Natronlauge, sowie in anderen Lösungsmitteln, unlöslich sind. Würde man die Lösung des Perchlorats sofort mit viel Wasser fällen, so würde die Anhydrobase mit unverändertem Perchlorat verunreinigt sein. Die Base löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangegelb mit gelbgrüner Fluoreszenz.

0,1357 g gaben 0,3587 g CO₂ und 0,066 g H₂O.

Berechnet für C ₂₆ H ₂₂ O ₆ :		Gefunden:
C	72,55	72,09 %
H	5,15	5,44 „

2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyranol (entsprechend XV)

Die Pyridinlösung des entsprechenden vorher beschriebenen Pyryliumperchlorats wird vorsichtig mit Wasser versetzt so, daß ohne Ausfällung die blaue Farbe in eine gelbstichig farblose übergegangen ist. Alsdann wird mit viel Wasser versetzt und der Niederschlag aus Alkohol umgelöst. Schmp. 128°.

0,1392 g gaben 0,3533 g CO₂ und 0,0692 g H₂O.

Berechnet für C ₂₆ H ₂₄ O ₇ :		Gefunden:
C	69,6	69,24 %
H	5,4	5,56 „

Pikrat. Dieses wird entweder aus eben beschriebener Pseudobase mit Pikrinsäure oder aus dem entsprechenden Perchlorat mit Natriumpikrat erhalten. Es bildet aus Alkohol rote Nadeln, die unscharf gegen 270° unter Zersetzung schmelzen.

0,1252 g gaben 7 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für C ₃₂ H ₂₆ O ₁₃ N ₃ :		Gefunden:
N	6,37	6,4 %

1-Phenyl-2,6-di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat
(XXIV, R, R₁ und R₂ = OCH₃, R₃ = OH)

Dieses Salz wird aus dem entsprechenden Pyryliumpikrat durch Erhitzen mit Anilin erhalten und bildet aus Alkohol umgelöst gelbe Nadeln vom Schmp. 238°.

0,1427 g gaben 9,75 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für C ₃₃ H ₃₀ O ₁₂ N ₄ :		Gefunden:
N	7,63	7,7 %

2,6-Di-(2,4-dioxyphenyl)-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid

(entsprechend XV, alle Methoxygruppen sind entmethyliert)

Durch 8 stündiges Erhitzen des entsprechenden Methoxyderivates (Violon oder salzsaures Salz) mit rauchender Salz-

säure im Rohr erhält man rote Nadeln, die aus Eisessig umkrystallisiert bei 272–275° unscharf schmelzen. In Wasser ist das Salz schwer, in verdünnter Natronlauge leicht mit dunkelroter Farbe löslich. Eine mit Natriumacetat versetzte wäßrige Pyridinlösung zeigt tief violette Farbe.

0,1274 g verbrauchten 2,8 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ O ₆ Cl, H ₂ O		Gefunden:
Cl	8,0	7,8 %

2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-perchlorat (XVII)

Aus der Eisessiglösung der von W. Dilthey und R. Taucher¹⁾ als α, ϵ -Diphenyl- γ -(p-methoxyphenyl)- α -oxy- ϵ -oxy- α, γ -pentadien beschriebenen Pseudobase mit Überchlorsäure. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 257–259°.

0,1316 g gaben 0,043 g AgCl.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₆ O ₆ Cl:		Gefunden:
Cl	8,1	8,0 %

2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyrylium-perchlorat (XVI)

Aus dem von W. Dilthey und R. Taucher²⁾ beschriebenen 2,6-Diphenyl-4-(p-oxyphenyl)-pyryliumchlorid mit Überchlorsäure. Gelbe Krystalle vom Schmp. 310–312°.

0,1534 g gaben 0,0524 g AgCl.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ O ₆ Cl:		Gefunden:
Cl	8,35	8,45 %

¹⁾ Ber. 53, 256 (1920).

²⁾ A. a. O.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn

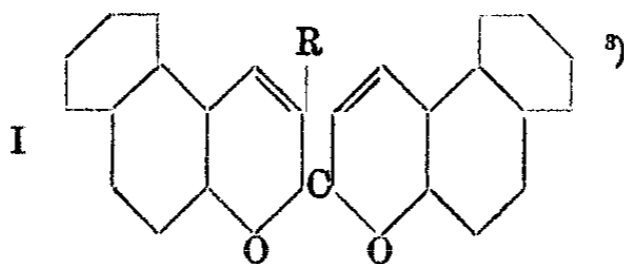
Beitrag zur Kenntnis der Spiro-di-benzopyrane
(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. IV¹⁾)

Von

W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken

(Eingegangen am 10. August 1926.)

Im letzten Heft der „Berichte“ publizieren A. Loewenbein und W. Katz²⁾ eine Arbeit über substituierte Spiro-di-benzopyrane, welche eine Reihe von Beobachtungen enthält, die wir ebenfalls gefunden haben. Es handelt sich im wesentlichen um die merkwürdige Tatsache, daß Spiro-di-pyrane der Naphthalinreihe von der Formel I, die im festen Zustande voll-



kommen farblos sind und sich auch in kalten Lösungsmitteln farblos auflösen, beim Erhitzen tief violettblaue Farbe annehmen, die beim Erkalten wieder verschwindet, beim Erwärmen wieder erscheint usf., so daß aus tieffarbigen Lösungen auch nach wochenlangem Kochen die farblosen Spirane wieder auskrystallisieren.

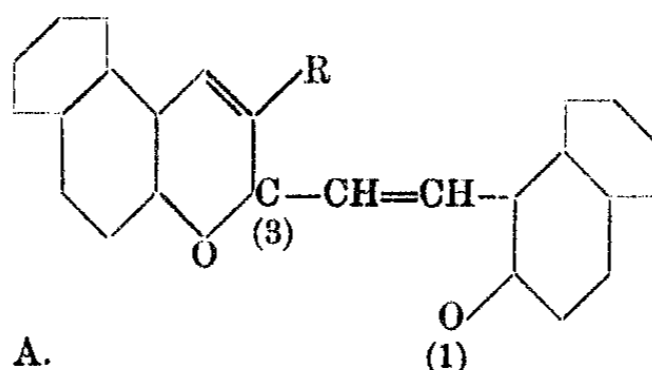
Als Ursache für dieses Farbigwerden, welches in festem Zustande auch beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet werden kann, kommen hauptsächlich drei Momente in

¹⁾ III. Mitteilung: Ber. 59, 1856 (1926); II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 112, 299 (1926).

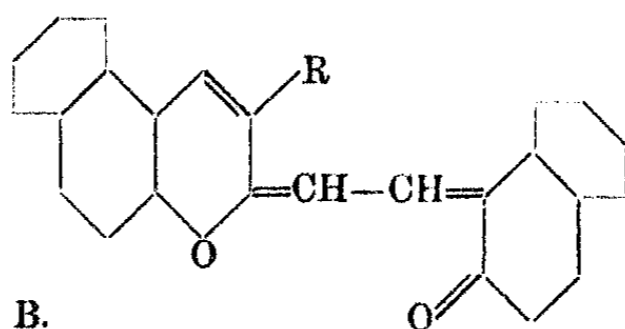
²⁾ Ber. 59, 1377 (1926).

³⁾ Das mittlere C-Atom ist beiden Ringen angehörig.

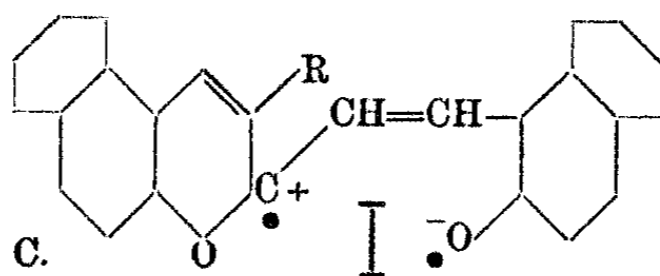
Frage: A. Die Radikaldissoziation, wobei, wenn wir zunächst nur die Aufspaltung eines Ringes in Betracht ziehen, ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff und einwertigem Sauerstoff entsteht.



B. Die einseitige Umlagerung in ein o-chinoides System, wie sie Loewenbein und Katz annehmen, und schließlich C. eine ionic Dissoziation in dem Sinne, daß durch Auftreten eines



elektrischen Gegensatzes zwischen C und O ein intramolekularer Salzzustand mit einem heteropolaren ortig einfach ungesättigten C-Atom und einem ebensolchen O-Atom entsteht.

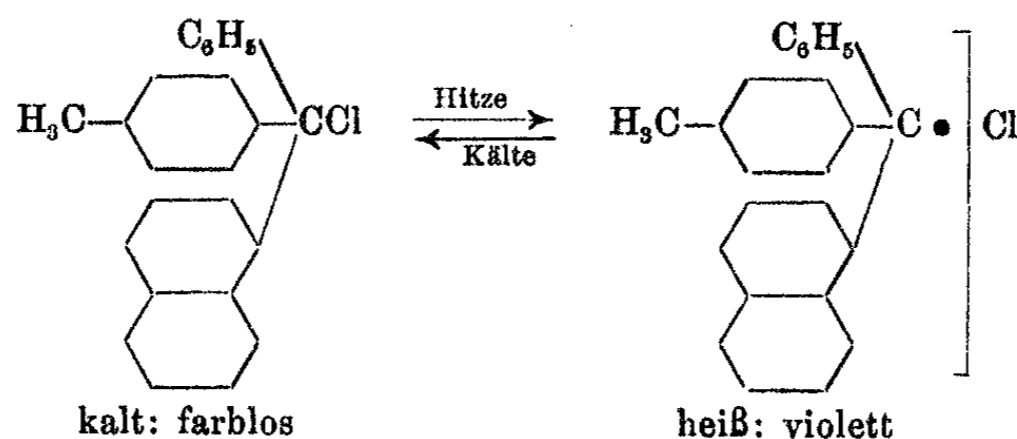


Untersucht haben wir zunächst solche Vertreter der Formel I, in denen $R = H, CH_3, C_6H_5$ ist, und zunächst festgestellt, daß das Molekulargewicht der Verbindungen in den farblosen und in den blauen Lösungen gleich groß und normal ist. Als Lösungsmittel dienten Benzol für die kryoskopische, Toluol und Chlorbenzol für die ebullioskopische Messung. In diesem fanden wir der obigen Formel entsprechendes Mol-Gewicht, während in Campher und in Phenol abweichende Werte gefunden wurden. In Campher ist das Mol-Gewicht

etwa $\frac{1}{4}$ der Formel, obwohl die Substanz sich darin nicht wesentlich zersetzt. Das Mol-Gewicht in Phenol ist derartig, daß auf Salzbildung geschlossen werden könnte. Wir dürfen daher wohl annehmen, daß mit der Farbänderung in ganz indifferenten Lösungsmitteln keine Änderung des Mol-Gewichts verbunden ist.

Übereinstimmend mit den Angaben von Loewenbein und Katz gelang es leicht, die Radikaldissoziation auszuschließen dadurch, daß wir nicht allein feststellten, daß die Farbe auch bei stundenlangem Kochen im Sauerstoffstrom (in Chlorbenzol) unverändert bleibt, sondern daß dies auch beim Kochen im Wasserstoffstrom der Fall ist. Durch die Radikaldissoziation entsteht ja nicht allein ein dreiwertiges C-Atom, sondern auch ein einwertiges Sauerstoffatom, welches Wasserstoff aufnehmen könnte. Es blieb also nur die Frage, ob es sich hier um eine chinoide Umlagerung handeln kann, wie die erwähnten Forscher annehmen, oder ob noch eine andere Ursache in Frage kommt, die unter C. angedeutet ist.

Vor kurzem wurde nämlich nachgewiesen, daß den Naphthalinkern enthaltende Triarylmethylhalogenide, z. B. Phenyltolyl- α -naphthylmethylchlorid, welches sich in kalten Lösungs-



mitteln farblos auflöst, beim Erhitzen tief violett wird, eine Erscheinung, die nur auf einem Funktionswechsel des Chloratoms beruhen konnte.¹⁾ Es wurde als das Einfachste und

¹⁾ Daß farblose Triarylmethylhalogenide beim Erhitzen farbig werden können, hat bereits Gomberg [Ber. 35, 2404 (1902)] beim Triphenylmethylchlorid beobachtet, welches, in Benzonitril erhitzt, gelb und beim Abkühlen wieder heller wird. Dieser Farbwechsel ist zwar nur äußerst schwach und schwierig zu beobachten, zeigt jedoch, daß zu demselben weder Toly-, noch Naphthylreste nötig sind. W. D.

Wahrscheinlichste angenommen, daß dieser Funktionswechsel in einer ionoiden Dissoziation bestehe. Ist dies aber richtig — und es liegt kein Grund vor, hieran zu zweifeln —, dann erübrigt sich die Annahme einer chinoiden Umlagerung, die ja, wie man jetzt wohl allgemein erkannt hat, auch zu einem „Salz“ führen muß, sondern es genügt vollkommen, das sprunghafte Auftreten der Farbe mit der elektrolytischen Dissoziation in direkte Beziehung zu bringen. In organischen Farbsalzen sind es also durch ionoide Dissoziation auftretende heteropolare C-, N- oder auch S- und O-Atome, die dann als Hauptchromophore angesehen werden müssen, wenn durch die ionogene Abwanderung an dem Zentralatom eine koordinative Lücke entsteht. Heteropolare, ortig ungesättigte C-, N- oder in selteneren Fällen S- und O-Atome sind demnach die Chromophore unserer farbigen Salze und Farbsalze.¹⁾

Die große Ähnlichkeit der an den Spiro-di-naphthopyranen beobachteten Erscheinungen mit den erwähnten der Triarylmethylhalogenide führte nun zu der Annahme, daß beiden dieselbe Ursache zugrunde liegen könnte, nämlich das Heteropolarwerden einer unpolaren Substanz im Sinne von C mit ortig ungesättigtem C- und O-Atom.

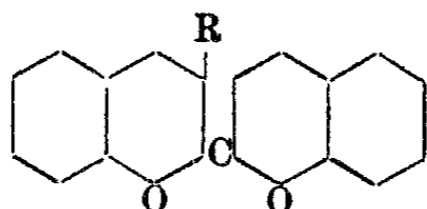
Unsere Versuche befaßten sich daher vornehmlich damit zu prüfen, ob eine Umgruppierung in ein o-chinoides System überhaupt wahrscheinlich ist. Unseres Erachtens ist dies schon deshalb nicht der Fall, weil nur in der Hitze die blaue Farbe beständig ist. Wenn wir den leichten Übergang des farblosen o-Chinons in sein farbiges Isomeres (Willstätter) zum Vergleich heranziehen, so wäre als stabilere Verbindung gerade das farbige Chinon und eine Rückverwandlung desselben in das farblose, benzoide Isomere nicht zu erwarten. Allerdings kann in vorliegendem Fall die Bildung des sechsgliedrigen Pyranringes den Übergang in die benzoide Form erleichtern.

Wir haben nun diejenigen Stoffe festzustellen versucht, welche das Auftreten der blauen Farbe in der Hitze zu hindern

¹⁾ Daß diese Vorstellung auch auf Elemente metallischer Natur übertragbar ist, zeigen die farbigen Salze, die entstehen, wenn Bortriaryl und neuerdings auch Aluminiumtriaryl mit Natriummetall vereinigt werden. Hier sind ortig ungesättigte heteropolare Metallatome die Hauptchromophore. [Vgl. Krause u. Polack, Ber. 59, 1428 (1926).]

geeignet sind. Zu diesen gehören z. B. Phenylhydrazin und Hydroxylamin, also typische Ketonreagenzien. Diese verhindern in konzentrierter Anwendung zwar das Auftreten der Farbe; in verdünnten Lösungen aber, z. B. in Chlorbenzol oder Pyridin, bewirkt Phenylhydrazin zunächst kaum eine Behinderung des Farbauftretens in der Hitze. Erst nach längerem Kochen beobachtet man Einwirkung und schließlich macht die blaue Farbe einer gelbroten Platz. Typisch für Naphthochinone ist dieses Verhalten aber nicht, da diese mit Phenylhydrazin rasch unter Farberscheinung zu reagieren pflegen. Leider können wir nicht sagen, was für Verbindungen mit diesen Ketonreagenzien entstehen. Die Farbe geht aber auch zurück, wenn wir den Lösungen Hydrazobenzol zusetzen, welches kein typisches Reagens auf Ketone ist, und besonders mit Piperidin. Während Ammoniakgas, Anilin, Pyridin, Chinolin in der Kälte farblos, in der Hitze jedoch tief blau lösen, bleibt die Lösung in Piperidin auch in der Hitze nur gelblich, blaue Farbe tritt nicht auf. In einigen Fällen genügt die Anwesenheit von wenig Piperidin in Pyridin, um auch in diesem die Farbe nicht mehr auftreten zu lassen. Auch hier kennen wir das Reaktionsprodukt noch nicht, vermuten aber, daß es sich um ein Additionsprodukt — Piperidinosalz — handelt. Diese Beobachtung veranlaßte W. Dilthey und R. Wizinger¹⁾, das Verhalten von Piperidin zu eigentlichen Chinonen in bezug auf Farberscheinungen zu untersuchen, wobei sich herausstellte, daß diese mit Piperidin meistens bathochrome, niemals aber hypsochrome Effekte zeigen. Hierdurch wird die Annahme einer chinoiden Umlagerung bei den Spiropyranen weitgehend unwahrscheinlich.

Ein weiteres Argument gegen die chinoide Umlagerung erblicken wir in der Tatsache, daß Spiro-di-benzopyrane des

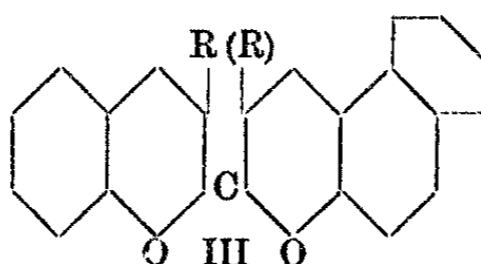


II

R = H, CH₃

¹⁾ Wird in Heft 8 der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft erscheinen.

Salicylaldehyds (II) keinerlei Farberscheinung weder beim Schmelzen noch in Lösungsmitteln, vorausgesetzt, daß dieselben neutral sind, zeigen. Man könnte einwenden, daß nur ein Naphthalinrest die chinoide Umlagerung begünstige. Aber gemischte Spiropyrane aus Salicylaldehyd auf der einen und β -Naphthol- α -aldehyd auf der anderen Seite, entsprechend Formel III, in

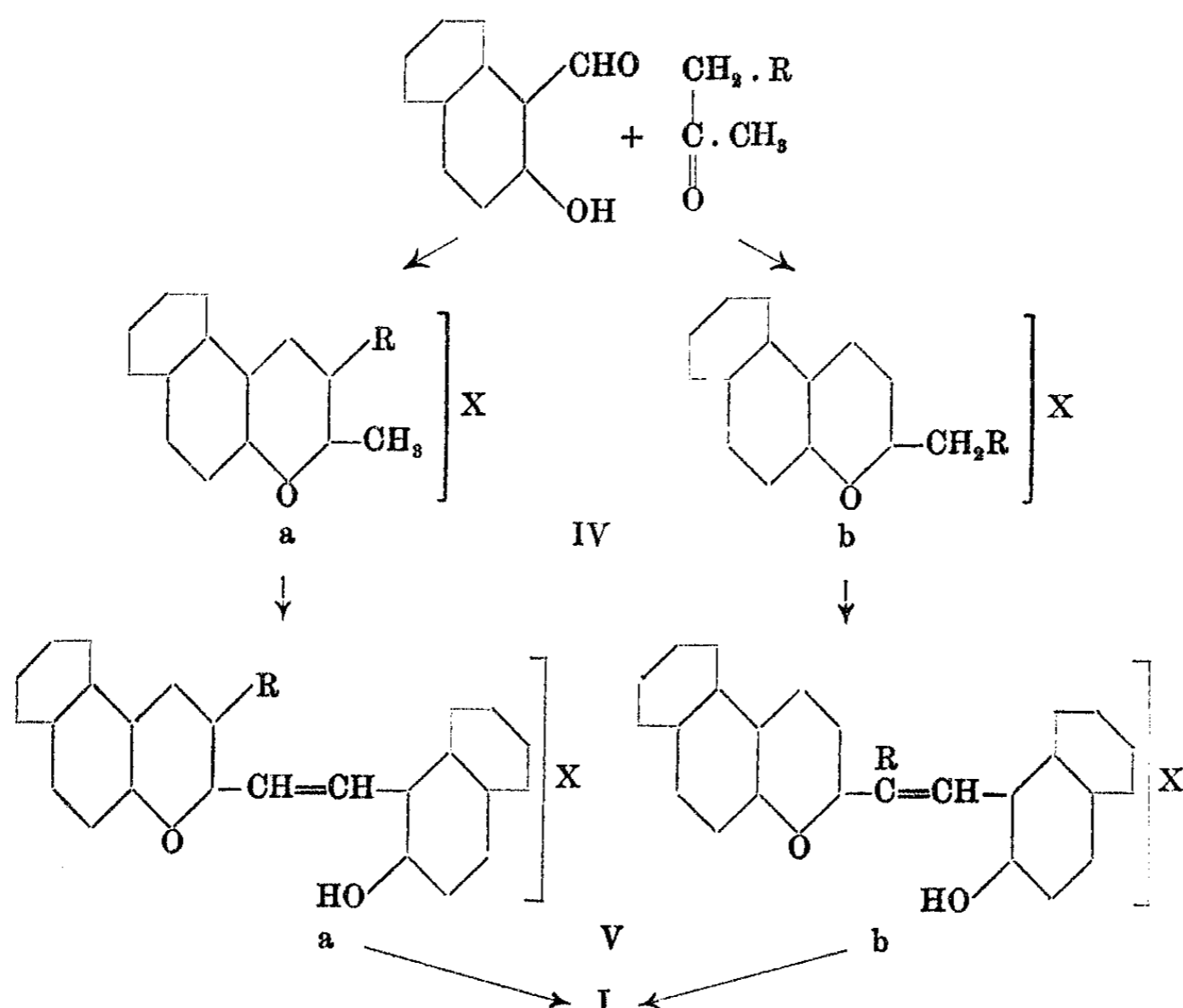


welcher $R = CH_3$, es jedoch nicht feststeht, ob dieses (R) nicht im anderen Pyranring steht, zeigen keinerlei Farbaufreten beim Erhitzen, obwohl hier die Bildung eines o-Naphthochinons möglich ist.

Danach kann das Auftreten der Farbe nicht der Tendenz des Sauerstoffs, in den chinoiden Bindungszustand überzugehen, zugeschrieben werden, sondern es muß die Farbursache bei dem zentralen C-Atom gesucht werden. Dieses könnte durch die Belastung mit zwei Naphthopyranringen gewiß veranlaßt werden, ein O-Atom loszulassen, ist aber die Belastung der Grund hierzu, dann ist nicht einzusehen, weshalb diese Belastung in der Kälte wieder aufgenommen wird. Diese Betrachtungen führen also auch nicht zur Annahme einer chinoiden Umlagerung. Anders dagegen die Vorstellung von einer elektrolitischen Dissoziation. Daß diese durch höhere Temperatur begünstigt, ja erst bewirkt wird, in der Kälte aber wieder in den nichtionoiden Zustand zurückgeht, ist ohne weiteres mit unseren heutigen Anschauungen vereinbar.

Darstellungsmethode der Spiropyrane

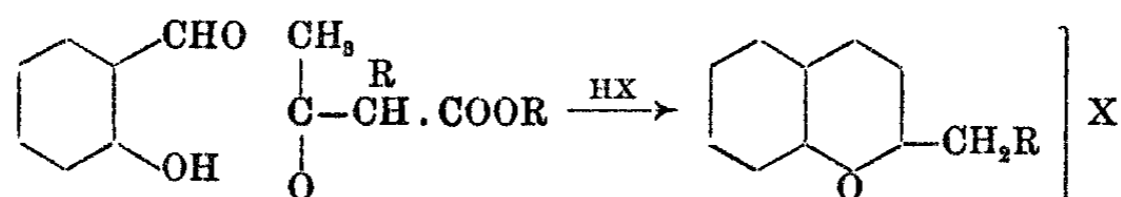
Während Loewenbein und Katz diese Verbindungen durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit Acetessigesterderivaten darstellen, verwandten wir ganz einfach Aceton und seine Derivate in der Erwartung, daß das primär auftretende α -Methylbenzopyryliumsalz IVa oder b mit einem zweiten Molekül Aldehyd reagieren und in das entsprechende o-Oxystyrylbenzopyryliumsalz Va oder b übergehen würde.



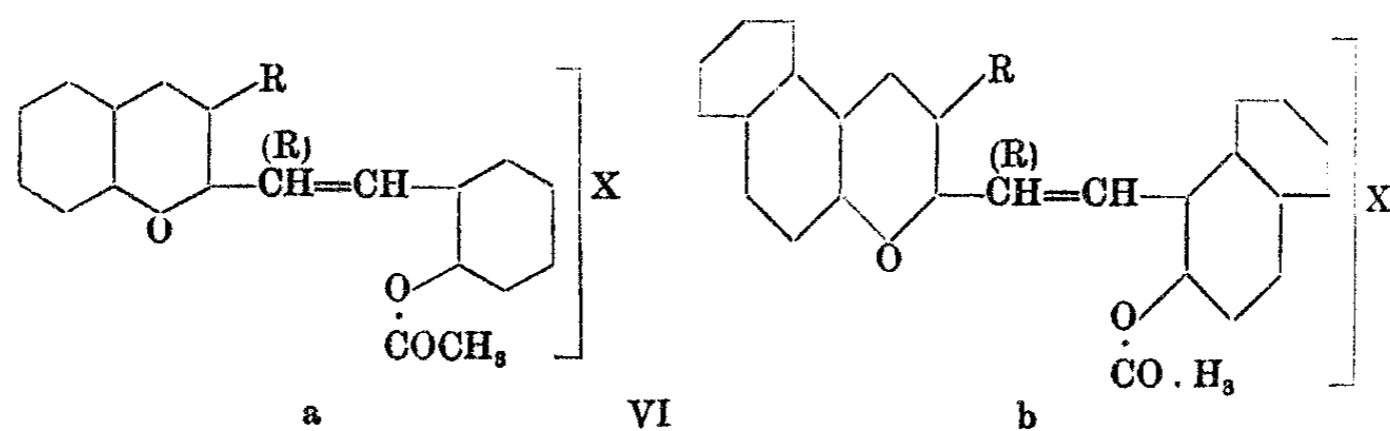
Überraschenderweise geht diese Reaktion, natürlich unter dem Einfluß saurer Kondensationsmittel, so gut, daß sich die Salzstufe IV nur schwierig isolieren läßt, man vielmehr auch bei Anwendung der Komponenten im Verhältnis von 1:1 ausschließlich die Salze V erhält. Es ist durch diese Methode nicht ohne weiteres gegeben, ob in den Salzen das R sich im Pyryliumring oder in der Seitenkette befindet. Bei den Spiropyranen I, II fällt diese Konstitutionsfrage, sofern sie aus gleichen Aldehyden bestehen, fort, tritt aber bei unsymmetrischen III, d. h. bei solchen, die sich aus verschiedenen Aldehyden zusammensetzen, wieder auf.

Vielleicht ist es möglich, durch Vergleich der nach der Methode von Loewenbein und Katz erhaltenen Perchlorate mit den unsrigen, zu ermitteln, ob überhaupt verschiedene Salzreihen existieren. Zu diesem Zwecke müßten die Schmelzpunkte dieser Salze genau bestimmt werden, was nicht immer leicht

ist. Die Schmelzpunkte unserer Perchlorate sind von denen der genannten Autoren fast immer verschieden. Für die Ermittlung der Stellung des R ist übrigens die Methode von Loewenstein und Katz doch nicht eindeutig genug, da der Acetessigester auch derartig reagieren kann, daß der Aldehyd in die Methylgruppe eingreift.



Als Kondensationsmittel verwendet man Chlorwasserstoff in Alkohol- oder Eisessiglösung, wobei auffällt, daß in erstgenanntem die Bildung der Di-aldehydsalze begünstigt ist. An Stelle von Halogenwasserstoff kann man aber auch konzentrierte Schwefelsäure oder andere saure Kondensationsmittel verwenden. Mit Chlorwasserstoff erhält man ein Chlorid, welches zwei Chloratome enthält. Da bei der Salzbildung die Öffnung eines Ringes, die zu einem Styrylbenzopyryliumsalz führt, ohne weiteres gegeben ist, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß durch ein zweites Mol. HCl auch der andere Ring sich öffne und ein Dichlorid eines Dibenzalacetonderivates entstünde. Daß dies jedoch nicht der Fall ist, ergab sich daraus, daß die Perchlorate nur ein Säureäquivalent besitzen, und die salzsauren Salze den Eindruck saurer Salze dadurch hervorrufen, daß sie an der Luft, besonders beim Erhitzen, Chlorwasserstoff abgeben. So erklärte es sich auch, weshalb die für zwei Chloratome berechneten Analysenwerte nur selten und mit Vorsicht annähernd zu erreichen waren. Andererseits gelang es auch schwierig, die neutralen Salze zu fassen. Besonders beständig scheinen halbsaure Salze zu sein,



d. h. solche, welche auf 1 Mol. neutrales Salz noch $\frac{1}{2}$ Mol. Halogenwasserstoff enthalten. Ferner gab die Acetylierung über die Art der Salzbildung Aufschluß. Waren die Salze als Benzopyryliumsalze (VIa und b) zu formulieren, so mußte ein Acetyl aufgenommen werden, während bei doppelter Ringöffnung zwei OH-Gruppen der Acetylierung offen standen. Die Zusammensetzung der acetylierten Salze zeigte, daß die erstgenannte Annahme richtig ist.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik war so gütig, uns für diese Untersuchung β -Naphthol- α -aldehyd zur Verfügung zu stellen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

Versuche

Salicylaldehyd und Methyläthylketon Salzsaures Salz

In eine Lösung von 7 g Salicylaldehyd und 2 g Methyläthylketon in 30 ccm Alkohol leitet man Chlorwasserstoff ein. Hierbei tritt nach einiger Zeit tiefrote Lösung ein, aus welcher nach Sättigung $6\frac{1}{2}$ g des salzsauren Salzes, welches aus violett-roten Krystallen mit Messingglanz besteht, sich abscheiden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 172° . Dieses Salz ist wahrscheinlich ebenfalls ein halbsaures, da bei einer Analyse 15,7% Cl gefunden wurden, während sich für das neutrale Salz 11,87% und für das halbsaure 16,79% Cl berechnen.

3-Methyl-spiro-dibenzopyran (Formel II, R = CH₃)

Aus voranstehendem salzsauren Salz stellt man die Base durch vorsichtiges Umrühren mit Ammoniak in alkoholischer Lösung her. Die nahezu farblose Base schmilzt nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 80° , während Loewenbein und Katz den Schmelzpunkt aus Ligroin bei 81° fanden.

0,169 g gaben 0,5078 g CO₂ und 0,0858 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	82,4	82,0 %
H	5,38	5,68 „

Molekulargewichtsbestimmung in Toluol (ebullioskopisch):

0,0924 g Substanz in 16,69 g Toluol: $0,068^\circ$.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
Mol.-G.	262	259

Dieses Spiropyran löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe unter schwacher grüner Fluorescenz.

Perchlorat. Aus dem Spiropyran erhält man in Eisessig mit Überchlorsäure dunkelrote Krystalle, die bei 257—258° unter Zersetzung schmelzen (Loewenbein und Katz 243°).

0,1144 g gaben 0,2483 g CO₂ und 0,042 g H₂O.

0,3434 g „ 0,1383 g AgCl.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ O ₆ Cl:		Gefunden:
C	59,57	59,2 %
H	4,17	4,11 „
Cl	9,78	9,96 „

Perchlorat der acetylierten Pseudobase
(Formel VIa, R = CH₃)

Kocht man obiges Perchlorat einige Zeit mit Acetanhydrid, so tritt alsbald ein Aufhellen der tiefroten Lösung ein und es scheiden sich braunrote Krystalle von bläulichem Oberflächenglanz ab.

0,2508 g gaben 5,9 ccm AgNO₃-Lösung (Faktor 1,0536).

Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ O ₇ Cl:		Gefunden:
Cl	8,76	8,79 %

β-Naphthol-α-aldehyd und Aceton
Salzsaure Salze

In eine alkoholischen Lösung von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Aceton leitet man Chlorwasserstoff ein. Schon sehr bald wird die Farbe der Lösung tiefblau. Nach Sättigung und Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei violettblauer Krystalle, die lebhaft grünen Metallglanz zeigen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Salz wurde mit wenig Äther gewaschen und, obwohl es an der Luft HCl abgab, sofort analysiert.

0,1277 g verbrauchten 4,6 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₂₅ H ₁₇ O ₂ Cl, 1/2 HCl:		Gefunden:
Cl	13,2	12,77 %

Es liegt also wahrscheinlich ein halbsaures Salz vor.

Neutrales Chlorid (Formel Va oder b)

Dieses halbsaure salzsaure Salz verlor das halbe Molekül HCl nur sehr schwierig, indem es im Exsiccator über ge-

brannten Kalk erst nach mehreren Wochen gewichtskonstant wurde.

0,1063 g verbrauchten 2,8 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ O ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	9,22	9,34 %

Die Lösung in Eisessig ist tiefblau.

Spiro-di-naphthopyran (Formel I, R = H)

Das voranbeschriebene salzsaure Salz wird mit Alkohol und Ammoniak in die farblose Base übergeführt, die nach Umlösen aus Benzol oder Pyridin bei 257° schmilzt, indem sie schon vor dem Schmelzen blaue Farbe annimmt. In zahlreichen nicht sauren Lösungsmitteln, Benzol, Alkohol, Chlor- und Brombenzol, Nitrobenzol, Chloroform, Benzonitril, Pyridin, Toluol usw., löst sie sich in der Hitze mit blauer Farbe, die beim Erkalten wieder zurückgeht. Dieser Farbwechsel kann beliebig oft wiederholt werden. Durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff wird er nicht beeinflusst. Aus den Lösungen krystallisiert immer nur die farblose Form aus. Die Lösung in Äthylchlorid oder -bromid ist schon in der Kälte schwach blau und wird beim Erhitzen kräftig blau. Die heiße blaue Eisessiglösung des Spiropyrans wird durch Zugabe von Zinkstaub entfärbt. Metallisches Kalium zu einer Benzollösung der Pseudobase gegeben, bringt die Blaufärbung in der Hitze zum Verschwinden, es tritt schmutzig rotgelbe Färbung auf. Auch Hydrazobenzol scheint die Farbe zu beeinflussen.

Piperidin löst gelb, die Farbe ändert sich nicht beim Erhitzen. Geschmolzenes Phenol löst grünstichig blau auch in der Kälte. Die Farbe bleibt beim Verdünnen mit Chlorbenzol, wird jedoch beim Kochen darin intensiv blau, um beim Erkalten wieder hell-grünblau zu werden. In flüssigem Schwefeldioxyd löst sich das Spiropyran sofort mit blauer Farbe. Die blaue Lösung der Base in Chlorbenzol kann 8 Tage ohne Veränderung gekocht werden. Auch hier fällt beim Erkalten das unveränderte Spiropyran wieder aus.

0,1027 g gaben 0,3254 g CO₂ und 0,0448 g H₂O.
 0,1251 g „ 0,3945 g CO₂ und 0,0546 g H₂O.

Berechnet für C ₂₅ H ₁₈ O ₂ :		Gefunden:
C	86,17	86,39 86,0 %
H	4,63	4,88 4,85 „

190 W. Dilthey, Berres, Hölterhoff u. Wübken:

Molekulargewichtsbestimmung. Ebullioskopisch in Toluol.

0,2489 g Substanz in 14,3 g Toluol: Depr. 0,155°.

Berechnet für $C_{25}H_{16}O_2$:	Gefunden:
Mol.-G. 348	357

β -Naphthol- α -aldehyd und Methyläthylketon
Salzsaures Salz (Formel Va oder b, R = CH₃)

Zur Darstellung verfährt man, wie üblich, ausgehend von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Methyläthylketon. Das ausfallende Chlorid ist ebenfalls ein saures Salz von schmutzig grünlichem Strich mit Metallglanz. Das Rohprodukt wurde kurz mit absolutem Äther gewaschen und erwies sich dann als halbsaures Salz.

0,4517 g verbrauchten 15,9 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für $C_{20}H_{19}O_2Cl, \frac{1}{2}HCl$:	Gefunden:
Cl 12,76	12,46 %

Ein zweites in ähnlicher Weise zur Gewichtskonstanz ge-
brauchtes Salz ergab:

0,1751 g verbrauchten 6,1 ccm n/10-AgNO₃ = 12,35 % Cl.

Das neutrale Salz ist aus dem halbsauren kaum zu er-
halten, denn nach siebentägigem Trocknen über gebrannten
Kalk, die letzten 3 Tage bei 20 mm, zeigte eine Analyse noch
Chlorgehalt von 11,81 % an.

3-Methyl-spiro-di-naphthopyran (Formel I, R = CH₃)

Aus dem salzsauren Salz mit Ammoniak hergestellt, zeigt
das Spiropyran den von Loewenbein und Katz¹⁾ angegebenen
Schmp. 203° unter vorheriger Bläuung. Die Lösungs- und
Farbverhältnisse sind im wesentlichen dieselben wie bei voran-
beschriebenem Acetonderivat. Der Übergang in die blaue Form
geht vielleicht etwas weniger leicht, da hier die kalten Lösungen
von Äthylendihalogeniden noch farblos sind. Die Farbe tritt
nicht auf mit Piperidin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. a.
Auch hier löst flüssiges Schwefeldioxyd blau. Kocht man die
benzolische Lösung bei Gegenwart von Pikrinsäure, so wird

¹⁾ A. a. O.

Zur Kenntnis der Spiro-di-benzopyrane 191

die Lösung schmutzig gelb. (Ein Pikrat bildet sich nicht in der Hitze.) Beim Abkühlen fällt blaues, amorphes Pikrat aus.

0,1658 g gaben 0,5211 g CO₂ und 0,0786 g H₂O.

Berechnet für C ₂₆ H ₁₈ O ₂ :		Gefunden:
C	86,15	86,0 %
H	5,01	5,32 „

Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch in Toluol).

0,2547 g Substanz in 14,78 g Toluol: Depr. 0,156°.

Berechnet für C ₂₆ H ₁₈ O ₂ :		Gefunden:
Mol.-G.	362	351

Perchlorat. Dieses wurde aus der Base in Eisessig hergestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 268° unter Zersetzung, während Loewenbein und Katz 320° angeben.

0,1402 g gaben 0,0419 g AgCl.

Berechnet für C ₂₆ H ₁₈ O ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	7,66	7,39 %

Acetyliertes Perchlorat

Voranstehendes Perchlorat wird in Acetanhydrid, in dem es sich in der Kälte blau löst, gekocht, wobei die Farbe braunviolett umschlägt. Nach dem Erkalten fällt das Salz in violettbraunen Nadeln vom Schmp. 246—248°.

0,237 g gaben 0,0659 g AgCl.

Berechnet für C ₂₈ H ₂₁ O ₇ Cl:		Gefunden:
Cl	7,03	6,88 %

Gelbes Perchlorat aus β-Naphthol-α-aldehyd und Methyläthylketon (Formel IVa oder b, R = CH₃)

Zu einer Lösung von 5 g Aldehyd in 75 ccm Methyläthylketon gibt man unter Kühlung 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, versetzt nach einer Stunde mit 5 ccm 70 prozent. Überchlorsäure und hierauf unter Abkühlen mit dem dreifachen Volumen Wasser. Das Perchlorat fällt in rein gelben Nadeln aus, die aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 229° aufweisen.

Verfährt man nicht genau nach dieser Vorschrift, so erhält man durch blaues Perchlorat der Dialdehydverbindung mehr oder weniger verunreinigte Produkte, die man aber dadurch

192 W. Dilthey, Berres, Hölterhoff u. Wübken:

reinigen kann, daß man sie aus verdünnter Salzsäure, die etwas Überchlorsäure enthält, umkrystallisiert. Das blaue Perchlorat löst sich nicht in der Salzsäure.

0,2588 g gaben 0,118 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_6Cl$:
Cl 11,49

Gefunden:
11,28 %

Dieses Salz zeigt in Lösung stark grüngelbe Fluorescenz und ist sehr beständig.

Oxydation des gelben Perchlorats

Eine Eisessigsuspension voranstehenden Perchlorats wird mit so viel 3 prozent. Wasserstoffperoxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbad versetzt, bis die Fluorescenz verschwunden und alles in Lösung gegangen ist. Mit Wasser erhält man aus dieser Lösung ein bald krystallinisch erstarrendes Öl, welches nach dem Umlösen aus Ligroin farblose, flache Nadeln vom Schmp. 114° liefert. Das Produkt ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löst sich auch etwas in heißem Wasser.

Dieser Körper wird noch näher untersucht.

Kondensation des gelben Perchlorats mit Salicylaldehyd zum 3-Methyl-spiro-benzo- naphtho-pyran (Formel III, $R = CH_3$)

Eine alkoholische Suspension (1 Mol.) voranstehenden Perchlorats (Schmp. 229°), welche 1 Mol. Salicylaldehyd enthält, wird mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei die Farbe sich nach Dunkelrot ändert. Der in fast theoretischer Ausbeute ab-geschiedene Krystallbrei wird auf die Pseudobase verarbeitet.

Diese krystallisiert aus Alkohol in schwach gelbstichigen Nadeln vom Schmp. 174° . Die Base zeigt beim Erhitzen in Lösung keine Farberscheinung.

6,243 mg gaben 19,406 mg CO_2 und 3,024 mg H_2O .

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3$:

C 84,6
H 5,1

Gefunden:
84,8 %
5,42 „

Das Perchlorat, welches man aus Eisessig erhält, bildet violettrote, grünlich glänzende Nadeln, die bei 290° u. Zers. schmelzen.

0,0545 g gaben 0,0192 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,6	8,7 %

β -Naphthol- α -aldehyd und Phenylaceton
 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran (Formel I, R = C_6H_5)

2 Mol. β -Naphthol- α -aldehyd und 1 Mol. Phenylaceton werden in Alkohol gelöst und mit HCl-Gas gesättigt. Der blaugrüne Krystallbrei wird nach gründlichem Auswaschen mit Äther mit Alkohol übergossen und mit Ammoniak oder Natronlauge so lange digeriert, bis Entfärbung eingetreten ist. Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol erhält man das Spiropyran in rein weißen Nadeln, die bei 242° schmelzen. Den Angaben von Loewenbein und Katz fügen wir hinzu, daß die violette Farbe ebenfalls auftritt in heißem Chlorbenzol, Nitrobenzol, Pyridin, während Piperidin ein in Kälte und Hitze gleiches Gelb erzeugt. Epichlorhydrin löst in der Kälte farblos, in der Hitze blau, während α, α -Dibromhydrin in der Hitze mehr blaugrünen Farbton aufweist. In flüssigem Schwefeldioxyd tritt zunächst keine, später blaue Lösung ein. Die violette Lösung der Base bleibt in kochendem Chlorbenzol sowohl beim Durchleiten von Sauerstoff, als auch Wasserstoff, unverändert. Aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen die farblose Base wieder ab. In geschmolzenem Phenol löst sich die Base grünblau, die Farbe bleibt beim Verdünnen mit Chlorbenzol zunächst erhalten. Ihre kalte benzolische Lösung läßt mit Pikrinsäure nur eine Grünfärbung erkennen, ein Pikrat fällt jedoch nicht aus.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Spiropyran mit gelbroter Farbe und kräftig grüner Fluoreszenz; versetzt man diese Lösung mit verdünntem Alkohol, so wird sie allmählich violett und läßt schließlich einen violetten Niederschlag, wahrscheinlich ein schwefelsaures Salz fallen.

3,73 mg gaben 11,97 mg CO_2 und 1,63 mg H_2O .

Berechnet für $C_{31}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	87,4	87,5 %
H	4,75	4,89 „

Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Ebullioskopisch.

a) In Toluol.¹⁾

0,1275 g Substanz in 16,94 g Toluol: Depr. 0,06°.

Gefunden: Mol.-G. 399.

b) In Chlorbenzol.¹⁾

0,1931 g Substanz in 20,07 g Chlorbenzol: Depr. 0,091°.

Berechnet für $C_{31}H_{20}O_2$:	Gefunden:
Mol.-G. 424	418

2. Kryoskopisch.

a) In Benzol.

0,2062 g Substanz in 14,66 g Benzol: Depr. 0,178°.

Gefunden: Mol.-G. 403.

b) In Phenol.

0,1556 g Substanz in 17,01 g Phenol: Depr. 0,193°.

Berechnet für $C_{31}H_{20}O_2$:	Gefunden:
Mol.-G. 424	341

Ausgenommen in Phenol zeigt sich also überall das normale Molekulargewicht.

Salzsaure Salze (Formel Va oder b, $R = C_6H_5$)

a) Analysiert man das bei voranstehender Kondensation erhaltene, aus stark metallisch glänzenden, einen schmutzig grünlichen Strich aufweisende Rohprodukt oder ein aus reiner Spirobase mit Chlorwasserstoff erhaltenes, ebenso aussehendes, aber unscharf schmelzendes Salz, so findet man, wenn man allzu gründliches Auswaschen mit Äther oder Trocknen vermeidet, Chlorwerte, die für ein saures Salz sprechen (ber. für $C_{31}H_{23}O_2Cl_2$ 14,27% Cl, gef. 13,8, 13,7, 13,3, 11,8, 11,6% Cl).

b) Trocknet man dieses saure Salz jedoch, so fallen die Chlorwerte (10,0, 9,4, 8,8% Cl) und erreichen bei Gewichtskonstanz den Wert des einsäurigen Salzes.

0,2053 g gaben 0,067 g AgCl.

Berechnet für $C_{31}H_{21}O_2Cl$:	Gefunden:
Cl 7,7	8,0 %

¹⁾ Die Siedepunktskonstante für Toluol wurde mit Campher zu 31,8, diejenige von Chlorbenzol ebenfalls mit Campher zu 39,55 ermittelt. (Loewenbein gibt für Toluol 32,4 an, Houben, Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 919.)

Mit dem Übergang in das einsäurige Salz ändert sich auch die Farbe nach einem tiefen Violettblau hin. Da ganz dieselben Verhältnisse auch bei den bromwasserstoffsäuren Salzen gefunden werden, ergibt sich als Farbe des einsäurigen Salzes ein tiefes Violettblau, für das saure Salz ein gelbgrünstichiger blauer Ton. Letzteres geht beim Lösen in Alkohol, Eisessig usw. in das blaue neutrale Salz über.

Perchlorat (Va oder b, R = C₆H₅)

Auf die Reindarstellung dieses Salzes mußten Loewenbein und Katz verzichten. Dieselbe ist auch nicht einfach, denn das aus farbloser Pseudobase mit Überchlorsäure aus Eisessig gefällte Salz zeigt bereits von 155° ab Schmelzerscheinungen. Nach dem Umlösen aus Eisessig steigt der Schmp. auf 244°, um nach weiterem zweimaligen Umkrystallisieren aus Nitromethan bei 256° konstant zu werden. Dieses Salz bildete stark grün glänzende, derbe Krystalle von blaugrünem Stich, während niedriger schmelzende Produkte mehr blauviolett waren. Diese verschiedenen Farben und Schmelzpunkte beruhen wahrscheinlich darauf, daß der Phenylkern sowohl im Pyryliumkern, als auch in der Seitenkette sitzen kann.

0,3237 g gaben 0,0886 g AgCl.

0,3053 g „ 0,0804 g AgCl.

Berechnet für C ₃₁ H ₂₀ O ₂ , HClO ₄ :		Gefunden:	
Cl	6,76	6,77	6,52 %

Acetyliertes Perchlorat (Formel VIb, R = C₆H₅)

Voranstehendes Perchlorat wird kurze Zeit in Essigsäureanhydrid gekocht, wobei die blaue Farbe der Lösung in Dunkelrot überging. Nach dem Erkalten fielen Nadeln aus, die unscharf bei etwa 195° schmolzen. Auch hier ist zunächst nicht ermittelt, in welcher Stellung OH und C₆H₅ sich zueinander befinden.

0,3133 g gaben 0,0771 g AgCl.

Berechnet für C ₃₃ H ₂₄ O ₇ Cl:		Gefunden:	
Cl	6,29	6,1	%

Gelbes Perchlorat aus 1 Mol. Aldehyd
und 1 Mol. Phenylaceton (Formel IVa oder b, $R = C_6H_5$)

Läßt man die beiden Komponenten in Alkohol unter dem Einfluß von HCl sich kondensieren, so erhält man ausschließlich blaues Dialdehydsalz. Nimmt man Eisessig als Kondensationsmittel, so kann man nach Abfiltrieren des schwerlöslichen Dialdehydsalzes ein gelbes Perchlorat fällen. Dieses erhält man in guter Ausbeute, wenn man auf 1 Mol. β -Naphthol- α -aldehyd $2\frac{1}{2}$ Mol. Phenylaceton zur Anwendung bringt. Das gereinigte krystallinische Perchlorat besitzt rein gelbe Farbe, löst sich in Aceton, Eisessig mit gelber Farbe und kräftig grüner Fluorescenz und schmilzt bei $225-226^\circ$ unter Blaufärbung vor dem Schmelzpunkt. Meistens erhält man mit mehr oder weniger blauem Salz verunreinigte Produkte, die man am besten mittels heißer konzentrierter Salzsäure trennt, in welcher das blaue Salz unlöslich, das gelbe Perchlorat jedoch unverändert bleibt und beim Erkalten in gelben Nadeln auskrystallisiert.

0,3758 g gaben 0,1494 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_5Cl$:	Gefunden:
Cl 9,57	9,8 %

Versetzt man dieses Perchlorat in Eisessigsuspension mit Wasserstoffsperoxyd unter leichtem Erwärmen, nicht über 50° , so verschwindet die Fluorescenz und aus der grünlichen Lösung fällt mit Wasser ein farbloses Produkt, welches nach wiederholten Umlösen aus Alkohol bei 144° schmilzt. Die Nadeln lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure orange mit stark grünblauer Fluorescenz, sind aber wenig basisch mehr. In Soda sind sie unlöslich, bei anhaltendem Kochen in Natronlauge gehen nur Spuren in Lösung.

Aus verschiedenen Aldehyden bestehende
Spiropyrane

3-Phenyl-spiro-naphtho-benzopyran
(Formel III, $R = C_6H_5$)

Versetzt man voranstehendes Perchlorat (Schmp. 224 bis 225°) in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd und leitet Chlorwasserstoff ein, so färbt sich die Lösung bald intensiv

violett. Nach dem Erkalten erhält man einen violetten Kristallbrei des salzsauren Salzes, welches man in der üblichen Weise mit Ammoniak in die zugrunde liegende Base überführt. Diese ist schwierig krystallisierbar, bildet jedoch nach längerem Stehen aus Ligroin warzenförmige Krystalle vom Schmp. 147—148°. In neutralen Lösungsmitteln löst sie sich farblos und auch beim Erhitzen tritt keinerlei Farberscheinung auf. In konzentrierter Schwefelsäure hingegen löst sie sich mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz, welche durch Wasserzusatz nach Violett vertieft wird.

4,929 mg gaben 15,58 mg CO₂ und 2,20 mg H₂O.¹⁾

Berechnet für C ₂₇ H ₁₈ O ₂ :		Gefunden:
C	86,6	86,21 %
H	4,8	4,99 „

Perchlorat. Dieses stellt man aus der Base dar und bildet violette, grün glänzende Krystalle, die bei 238—240° schmelzen.

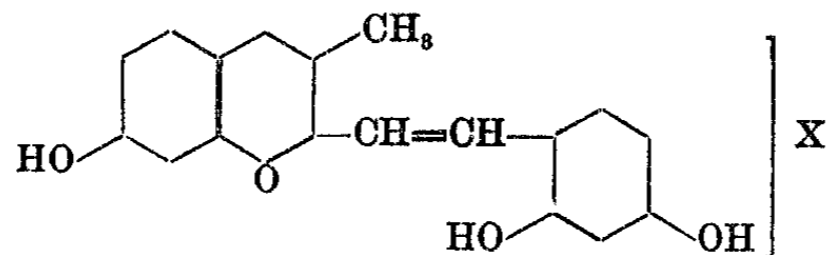
0,3431 g gaben 0,109 g AgCl.

0,3218 g „ 0,0986 g AgCl.

Berechnet für C ₂₇ H ₁₈ O ₆ Cl:		Gefunden:
Cl	7,5	7,8 7,6 %

Hier liegt also ein normales Perchlorat vor.

Resorcylaldehyd und Methyläthylketon



In eine Lösung von 8 g Resorcylaldehyd und 2 g Methyläthylketon in 30 ccm Alkohol leitet man Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, wobei die farblose Lösung alsbald in tiefes Violettblau übergeht. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem Brei grünglänzender dunkler Krystalle, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt. Das Salz löst sich in Wasser mit violettroter, in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Seine Ausbeute entspricht etwa der Menge des angewandten Aldehyds.

¹⁾ Mikroanalyse der Feinchemie Tübingen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelbrot mit dunkel-oranger Fluoreszenz.

0,3104 g gaben 0,1298 g AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4Cl$:	Gefunden:
Cl 10,7	10,84 %

Perchlorat. Aus der konzentrierten Eisessiglösung voranbeschriebenen Chlorids erhält man mit Überchlorsäure ein tiefviolettes Perchlorat.

0,2324 g gaben 0,0828 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_8Cl$:	Gefunden:
Cl 8,99	8,8 %

Perchlorat der acetylierten Pseudobase

Wird soeben genanntes Perchlorat kurze Zeit in Essigsäureanhydrid gekocht, so wird die Farbe alsbald heller und es scheiden sich aus der Lösung feine braune Nadeln, die nach dem Umlösen aus Acetanhydrid bei 206—207° schmelzen. Der Analyse nach sind drei Acetylgruppen aufgenommen.

0,2572 g gaben 0,07 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_{11}Cl$:	Gefunden:
Cl 6,8	6,7 %

Aus diesem Salz läßt sich eine farblose Pseudobase gewinnen, welche noch bearbeitet wird.

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium
der Technischen Hochschule Braunschweig

Über den Einfluß des o-ständigen Methoxyls
in β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinderivaten bei
Additions- und Kondensationsreaktionen und über das
Verhalten der Ausgangs- und Kondensationsprodukte
gegen naszierenden Wasserstoff

Von

J. Tröger und C. Pape

(Eingegangen am 17. August 1926)

Daß die Methoxylgruppe in β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinderivaten bei vielen Umsetzungen einen mehr oder minder hemmenden Einfluß ausübt, ja in gewissen Fällen eine Reaktion ganz ausschließen kann, ist durch mehrere, gleichzeitig im hiesigen Institut ausgeführte Untersuchungen erkannt worden. In der vorliegenden Arbeit, die sich mit der Darstellung der bisher noch unbekanntenen β -Benzol-, β (p)-Toluol-, β (p)-Phenetol- und β (β)-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldine befaßt, ist besonders das Verhalten dieser Produkte gegen Halogenalkyl, Aldehyde und Phthalsäureanhydrid zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Sie steht im engen Zusammenhang mit einer zu gleicher Zeit im hiesigen Institute ausgeführten Arbeit, die das gleiche Ziel verfolgt, sich auf andere Vertreter erstreckt und über die später berichtet wird. Während bei diesen β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinen die Salzbildung leicht gelingt, war die Anlagerung von Halogenalkyl nicht durchzuführen. Da, wie aus den Arbeiten von J. Tröger und W. Menzel¹⁾ sowie J. Tröger und A. Ungar²⁾ und auch aus dem experimentellen Teile dieser Arbeit zu ersehen ist, die β -Arylsulfonchinaldine zur Jodmethylatbildung fähig sind, so ist das Ausbleiben dieser Reaktion bei den o-Methoxy-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 188 (1921).

²⁾ Dasselbst [2] 112, 243 (1926).

derivaten genannter Chinaldine sicher eine Folge des o-ständigen OCH_3 . Ebenso in gewissem Sinne hemmend macht sich diese Gruppe bei Kondensationsreaktionen bemerkbar. Wie gleichfalls aus den angeführten Arbeiten zu entnehmen ist, sind die β -Arylsulfonchinaldine sowohl mit Aldehyden als auch mit Phthalsäureanhydrid zu kondensieren. Mit letzterem reagieren nun aber β -Arylsulfon-o-methoxychinaldine gar nicht und mit Aldehyden läßt sich eine Umsetzung nur dann erzwingen, wenn man in einem evakuierten Rohr die Komponenten aufeinander einwirken läßt und durch Anschluß des Rohres an einen geeigneten Vakuumapparat für zeitweise Entfernung des abgespaltenen Wassers Sorge trägt. Arbeitet man ohne verminderten Druck, so bleibt bei ungenügender Temperatur die Reaktion aus oder bei Erhöhung der Temperatur erfolgt Zersetzung der Komponenten. Als Ausgangsmaterial dienten einerseits Arylsulfonacetone $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, die schon bekannt sind und aus Monochloraceton und sulfinsaurem Salz bereitet wurden, andererseits der 2. Amino-3-methoxybenzaldehyd, der nach J. Tröger und E. Dunker¹⁾ dargestellt war. Nach der Friedländerschen Chinolinsynthese wurde genannter Aldehyd mit den Arylsulfonacetonen zu den gut krystallisierenden β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinen umgesetzt. Von den Salzen dieser Basen sind die Chlorhydrate, Nitrate und sauren Sulfate bereitet und auf ihre Hitzebeständigkeit geprüft worden. Am hitzebeständigsten sind die Sulfate, die bei 130° keine Zersetzung im trockenen Zustande erfahren, dafür sind sie aber wieder hydrolytisch leicht spaltbar, so daß man sie nur durch Lösen in warmer konzentrierter Schwefelsäure und nachträgliches Zufügen von verdünnter Schwefelsäure krystallisiert und rein erhalten kann. Chlorhydrate und Nitrate verlieren schon bei 105° einen Teil der angelagerten Säure und bei 130° zeigen die Nitrate meist eine tiefgreifende Zersetzung unter Verlust aller Säure. Mit Benzaldehyd und Piperonal sind gut krystallisierende Kondensationsprodukte von nachstehenden Formeln (I und II) erhalten worden. Diese Stilbazolbasen sind zur Salzbildung noch fähig und geben mit alkoholischer Salzsäure mehr oder weniger beständige Salze.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 207 (1925).

Bei den Benzaldehydverbindungen sind diese Salze sehr leicht hydrolytisch spaltbar, so daß man die freie Base schon beim



Verdünnen der alkoholisch salzsauren Lösung mit Wasser erhält. Bei den Piperonalverbindungen zeichnen sich die Chlorhydrate durch ihre blutrote Farbe aus, zwei sind gallertartig, zwei schön krystallinische Verbindungen, aus denen die freien Basen erst durch Digestion mit Alkali in der Wärme zu gewinnen sind. Sowohl die β -Arylsulfon-o-methoxychinaldine als auch deren Aldehydkondensationsprodukte spalten bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure den RSO_2 -Rest als RSH ab. Das Thiophenolderivat ließ sich in allen Fällen aus saurer Lösung mit Wasserdampf abblasen. Seine Menge wurde quantitativ bestimmt, indem man das Thiophenolderivat mittels Jod in alkalischer Lösung zum entsprechenden Disulfid oxydiert und dieses zur Wägung bringt. Entgegen den Literaturangaben erwies sich β -Thionaphthol mit Wasserdampf relativ leicht flüchtig. Bei den Reduktionsversuchen konnte bei den β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinen neben den Thiophenolderivaten als zweites Spaltungsprodukt das bereits bekannte Tetrahydro-o-methoxychinaldin isoliert und durch das von O. Doebner und W. v. Miller¹⁾ beschriebene Chlorhydrat sowie durch seine noch unbekannt Benzoylverbindung identifiziert werden. In diesem Hydrierungsprodukte handelte es sich, wie vorauszusehen war, um ein Py-Tetrahydroprodukt, wie auf dem von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss²⁾ zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Wege nachgewiesen werden konnte. Bei den Aldehydkondensationsprodukten gelang die Isolierung des basischen Hydrierungsproduktes nicht. Als das Benzal-o-methoxychinaldin synthetisch aufgebaut und mit Zinn und Salzsäure reduziert wurde, gelang die Isolierung des Hydrierungsproduktes ebenfalls nicht, während eine Dihydrierung des Benzal-o-methoxychinaldins an der C-Brücke mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff erreicht werden konnte.

¹⁾ Ber. 17, 1705 (1884).

²⁾ Ber. 56, 1338 (1923).

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial diente der aus der Industrie stammende m-Oxybenzaldehyd. Die Überführung in den m-Methoxybenzaldehyd (Sdp. 230°) geschah mit Methylsulfat in alkalischer Lösung, die Nitrierung des Methyläthers und die Trennung der isomeren Mononitro-m-methoxybenzaldehyde erfolgte nach Rieche¹⁾ und die Reduktion des bei 102° schmelzenden 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyds zu dem entsprechenden öligen 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd nach J. Tröger und E. Dunker.²⁾ Die zur Umsetzung mit diesem Aminoaldehyd benutzten Arylsulfonacetone wurden aus Monochloraceton und sulfinsauren Salzen gewonnen.

β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldin (2-Methyl-3-benzolsulfon-8-methoxychinaldin, $C_{17}H_{15}NO_3S$ (Formel III),



scheidet sich nach mehrstündigem Erhitzen einer alkoholischen mit einigen Tropfen Natronlauge versetzten Lösung von 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Benzolsulfonaceton bei Wasserbadtemperatur schon krystallinisch ab und wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt und nochmals aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Es bildet weiße, bei 180° schmelzende Nadeln, die in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther schwer und in Wasser nur wenig löslich sind.

- I. 0,1269 g gaben 0,3035 g CO_2 und 0,0551 g H_2O .
 II. 0,2024 g „ 8,1 ccm N bei 19° und 752 mm.
 III. 0,1150 g „ 0,0850 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	65,18	65,23	—	—
H	4,79	4,82	—	—
N	4,47	—	4,64	—
S	10,23	—	—	10,15

¹⁾ Ber. 22, 2347 (1889).

²⁾ Dies. Journ. [2] 111, 207 (1925).

β (p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{18}H_{17}NO_3S$, wird analog der Benzolverbindung mittels p-Toluolsulfonaceton bereitet. Auch bei diesem Versuche begann die Ausscheidung des krystallinischen Reaktionsproduktes bereits nach mehrstündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur. Das nach dem Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit gesammelte und durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigte Produkt bildet feine weiße, bei 178° schmelzende Nadeln von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die Benzolverbindung, nur in Wasser erweist es sich als unlöslich.

- I. 0,1002 g gaben 0,2422 g CO_2 und 0,0512 g H_2O .
 II. 0,0759 g „ 2,8 ccm N bei 19° und 769 mm.
 III. 0,1016 g „ 0,0715 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	66,05	65,92	—	— %
H	5,20	5,67	—	— „
N	4,28	—	4,36	— „
S	9,78	—	—	9,67 „

β (p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{19}H_{19}NO_4S = C_9H_4N(CH_3)(SO_2C_6H_4OC_2H_5)(OCH_3)$ (2,3,8), aus p-Phenetolsulfonaceton und Aminoaldehyd in konzentrierter alkoholischer, etwas alkalisch gehaltener Lösung gewonnen. Damit das Produkt sich abscheiden kann, darf man die Ausgangsmaterialien in nicht zu viel Alkohol lösen. Die Reinigung geschah analog den früheren Versuchen und führte zu gelblich-weißen, tetraedrischen Krystallen, die bei 157° schmolzen, in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Äther schwer und in Wasser unlöslich sind.

- I. 0,1076 g gaben 0,2511 g CO_2 und 0,0525 g H_2O .
 II. 0,1026 g „ 0,0675 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	63,86	63,67	— %
H	5,32	5,46	— „
S	8,96	—	9,03 „

Da bei Bereitung des β -Naphthalinsulfonacetons, das zur Gewinnung des nächsten Chinaldinderivates dienen sollte, sich hinsichtlich des Schmelzpunktes ein Widerspruch mit den An-

gaben von J. Tröger und F. Bolm¹⁾ ergab, so wurde sowohl das zur Darstellung dieses Ketons erforderliche sulfinsaure Salz als auch das Keton selbst durch die Analyse auf Reinheit geprüft. Das aus β -Naphthalinsulfonchlorid bereitete β -naphthalinsulfinsaure Natrium erwies sich als rein, es wurden 10,71% Na gefunden, während dieses Salz 10,74% Na verlangt.

Das β -Naphthalinsulfonaceton, $C_{10}H_7SO_2CH_2COCH_3$, erwies sich gleichfalls als analysenrein, zeigte aber nicht den von genannten Autoren angegebenen Schmp. 130°, sondern schmolz bei 120°. Da der Versuch oft wiederholt und das Keton mehrmals umkrystallisiert wurde, so scheint entweder in der zitierten Arbeit ein Druckfehler vorzuliegen oder das zur Gewinnung des sulfinsauren Salzes erforderliche β -Naphthalinsulfonchlorid ist von verschiedener Reinheit gewesen.

Die Analysen des bei 120° schmelzenden β -Naphthalinsulfonacetons lieferten folgende Werte:

I.	0,1282 g	gaben	0,2958 g	CO ₂	und	0,0590 g	H ₂ O.
II.	0,1700 g	„	0,3913 g	CO ₂	„	0,0696 g	H ₂ O.
III.	0,1426 g	„	0,1360 g	BaSO ₄ .			

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,90	62,92	62,79	— %
H	4,84	5,11	4,58	— „
S	12,9	—	—	13,1 „

$\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{21}H_{17}NSO_3 = C_9H_4N(CH_3)(SO_2C_{10}H_7)(OCH_3)$ (2,3,8). Auch bei Darstellung dieses Produktes empfiehlt es sich, den Aminoaldehyd und das β -Naphthalinsulfonaceton, in möglichst wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge zu erhitzen. Nach mehrstündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur schied sich das Chinaldinderivat krystallinisch ab und wurde in der üblichen Weise gereinigt. Es bildet aus Alkohol weiße, bei 190° schmelzende Nadelbüschel und erweist sich, hinsichtlich Löslichkeit, den früheren Verbindungen analog.

I.	0,1410 g	gaben	0,3585 g	CO ₂	und	0,0594 g	H ₂ O.
II.	0,1252 g	„	4,1 ccm	N bei 20°	und	763 mm.	
III.	0,0890 g	„	0,0581 g	BaSO ₄ .			

¹⁾ Dies. Journ. [2] 55, 398 (1897).

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	69,42	69,37	—	— %
H	4,68	4,71	—	„
N	3,86	—	3,84	„
S	8,82	—	—	8,96 „

Durch die nachstehend angeführten Salze wird der basische Charakter der Chinaldinderivate bewiesen. Derselbe ist nicht sehr stark ausgeprägt, so daß die Bereitung der Sulfate nur mit ziemlich starker Säure möglich ist.

Chlorhydrat des β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{15}NSO_3 \cdot HCl$. Löst man die Chinaldinbase in 15 prozentiger Salzsäure, verdünnt mit Wasser und bringt die entstandene Fällung durch Erhitzen wieder in Lösung, so scheidet sich das Salz beim Erkalten der Lösung in Form kleiner gelblichweißer Nadeln aus.

0,1246 g gaben 0,0499 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,15	9,91 %

Bei 105° verliert dieses Salz 6,32%, bei 130° sogar 8,78% an Gewicht, es wird also nahezu alle angelagerte Salzsäure bei der höheren Temperatur wieder abgespalten.

Chlorhydrat des $\beta(p)$ -Toluolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_3 \cdot HCl$, aus 15 prozent. alkoholischer Salzsäure in kleinen gelblichweißen Nadeln erhalten.

0,1186 g gaben 0,0461 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,75	9,62 %

Das Salz verliert bei 105° 1,85%, bei 130° 8,03% an Gewicht.

Chlorhydrat des $\beta(p)$ -Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4 \cdot HCl$, aus einer Lösung in 10 prozent. Salzsäure in weißgelblichen Nadelbüscheln erhalten.

0,0982 g gaben 0,0367 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,02	9,25 %

Bei 105° verlor das Salz 3,86%, bei 130° sogar 11,38% an Gewicht, es war somit nicht bloß die angelagerte Salzsäure abgespalten, sondern auch eine weitergehende Zersetzung erfolgt.

Chlorhydrat des $\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfon-o-methoxy-chinaldins, $C_{21}H_{17}NSO_3 \cdot HCl$, mittels 15 Prozent. alkoholischer Salzsäure erhalten, bildet es gelblichweiße Nadelbüschel.

0,0878 g gaben 0,0319 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,87	8,98 %

Bei 105° war das Salz beständig, bei 130° hingegen hatte es 9,80% an Gewicht verloren.

Noch weniger hitzebeständig erwiesen sich die Nitrate, die durchweg eine tiefgreifende Zersetzung erfahren.

Nitrat des β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{15}NSO_3 \cdot HNO_3$, dasselbe scheidet sich aus einer heißen Lösung der Base in 5 Prozent. Salpetersäure beim Erkalten in schwach gelblich gefärbten Nadeln ab.

0,0937 g gaben 6,4 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,45	7,85 %

Das Salz verlor 9,8% bei 105° und 15,07% bei 130° Gewicht.

Nitrat des $\beta(p)$ -Toluolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_3 \cdot HNO_3$, aus heißer 5 Prozent. Salpetersäure, beim Erkalten der Lösung abgeschieden, bildet es gelblichweiße Nadeln.

0,1139 g gaben 7,5 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,18	7,68 %

Das Salz verlor bei 105° 5,27%, bei 130° 19,78% an Gewicht.

Nitrat des $\beta(p)$ -Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4 \cdot HNO_3$, aus 10 Prozent. Salzsäure in schwach gelb gefärbten filzigen Nadeln erhalten.

0,1472 g gaben 8,8 ccm N bei 20° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,66	6,94 %

Das Salz verlor 3,79% bei 105° und 18,82% bei 130° an Gewicht.

Nitrat des $\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{21}H_{17}NSO_3 \cdot HNO_3$, aus 10 Prozent. Salpetersäure in kleinen, schwach gelblichen, filzigen Nadeln erhalten.

0,1372 g gaben 7,9 ccm N bei 23° und 769 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,57	6,72 %

Bei 105° betrug der Gewichtsverlust 4,42%, bei 130° unter Braunfärbung des Rückstandes 16,59%.

Im Gegensatz zu den Chlorhydraten und Nitraten sind die Sulfate bei 130° hitzebeständig. Sie werden allerdings leicht hydrolytisch gespalten, lassen sich daher nur mit starker Säure bereiten.

Saures Sulfat des β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{17}NSO_3 \cdot H_2SO_4$. Dieses Salz erhält man, wenn man die Base in konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme löst und dann dieser Lösung verdünnte Schwefelsäure zugibt. Hierbei scheiden sich weiße, nadelförmige Krystalle ab, die man nach dem Sammeln erst auf der Tonplatte, dann im Exsiccator trocknet. Durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak kann man dem Salz die angelagerte Säure entziehen, man kommt zur Base zurück, ein Zeichen, daß die starke Säure nicht sulfurierend gewirkt hat. Nach dem Ansäuern der ammoniakalischen Digestion kann man mit Chlorbarium die Schwefelsäure fällen.

0,1058 g gaben 0,0607 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	23,87	24,10 %

Saures Sulfat des $\beta(p)$ -Toluolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_3 \cdot H_2SO_4$, wird analog dem vorigen Sulfat in Form weißer, nadelförmiger Krystalle erhalten.

0,0914 g gaben 0,0506 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	23,06	23,26 %

Saures Sulfat des $\beta(p)$ -Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{10}H_{19}NSO_3 \cdot H_2SO_4$, scheidet sich, analog den früheren Salzen bereitet, beim längeren Stehen in Form weißer Nadeln ab.

0,0892 g gaben 0,0461 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,54	21,71 %

Saures Sulfat des $\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{21}H_{17}NSO_3 \cdot H_2SO_4$, weiße, nadelförmige Krystalle.

0,0794 g gaben 0,0404 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,26	21,37 %

Versuche zur Gewinnung von Jodmethylenen aus den β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinen. Alle Versuche, welche die Darstellung dieser Additionsprodukte bezweckten, gaben immer nur die unveränderte Chinaldinbase zurück. Die Versuche sind im Druckrohr bei 100° , 140° und 160° ausgeführt, das Ergebnis war immer ein negatives, selbst wenn die Erhitzungszeit besonders lang ausgedehnt war. Daß in diesem sowie in einem analogen, gleichfalls im hiesigen Institute experimentell geprüften Falle das Ausbleiben der Jodmethylatbildung eine Folge der Anwesenheit der o-ständigen OCH_3 -Gruppe sein dürfte, kann man daraus schließen, daß alle analogen β -Arylsulfonchinaldine ohne (OCH_3) gut krystallisierende Jodmethylate geben. Da von diesen Vertretern dasjenige des $\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfonchinaldins noch nicht bekannt war, so ist dieses noch dargestellt worden.

Jodmethylat des $\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfonchinaldins, $C_{21}H_{18}NSO_2J$. Diese Verbindung entsteht, wenn man die Chinaldinbase mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Es bildet kleine goldgelbe, bei 135° schmelzende Nadelchen.

0,0958 g gaben 0,0478 g AgJ .

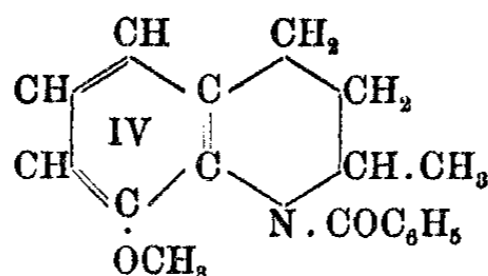
	Berechnet:	Gefunden:
J	26,74	26,97 %

Reduktion des β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldins mit Zinn und Salzsäure. Analog früheren Reduktionsversuchen wurde die Base (0,5 g) in etwa 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst und nach Zugabe von 30 ccm konzentrierter Salzsäure und einer hinreichenden Menge eines blattähnlichen, sehr reaktionsfähigen Handelszinns das Ganze über freier Flamme unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Bei den angegebenen Mengen war nach etwa 40 Min. ein Destillat (etwa 600 ccm) übergegangen, welches Thiophenol

teils gelöst, teils suspendiert enthält. Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung des Thiophenols wurde dasselbe in Phenyldisulfid verwandelt und als solches im Goochziegel gesammelt und gewogen. Zu diesem Zwecke äthert man das Destillat aus, schüttelt die ätherische Lösung mit 10 Prozent. Natronlauge und oxydiert durch Eintragen von festem Jod in die alkalische Lösung das Thiophenol zum Disulfid. Letzteres scheidet sich nach dem Verdünnen der alkalischen Lösung mit Wasser und mehrtägigem Stehen krystallinisch ab, wird filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 85% der Theorie. Nach dem Wägen wurde die Reinheit des Disulfides durch den Schmp. 60—61° kontrolliert. Macht man nun, nachdem alles durch die Reduktion aus dem $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ entstandene $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ aus saurer Lösung mittels Wasserdampf abgeblasen ist, den sauren Destillationsrückstand mit Alkali alkalisch und destilliert von neuem mit Wasserdampf, so geht als zweites Spaltungsprodukt das Tetrahydro-o-methoxychinaldin als gelbliches Öl über. Dieses von O. Doebner und W. v. Miller¹⁾ schon beschriebene Produkt wurde in sein Chlorhydrat verwandelt. Dieses in trockener ätherischer Lösung durch Einleiten von HCl-Gas erhaltene Salz bestand aus sternförmig angeordneten Krystallflocken, die bei 150°, ohne zu schmelzen, sublimierten und sich mit dem von genannten Autoren dargestellten Salze identisch erwiesen. Um festzustellen, ob bei der beschriebenen Hydrierung nur der Pyridinkern eine Reduktion erfahren hat, wurde das genannte Chlorhydrat in die Benzoylverbindung mittels Benzoylchlorid und Natronlauge übergeführt und das alkalische, von der festen Benzoylverbindung getrennte Filtrat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei ging ein flüchtiger Anteil nicht über, ein Beweis dafür, daß das ursprünglich mit Wasserdampf abgeblasene Produkt, aus dem das Chlorhydrat bereitet war, kein Hydrierungsprodukt enthalten konnte, bei dem die Hydrierung am Benzolkern erfolgt war. Zur Bildung einer Benzoylverbindung kann nur das im Pyridinkern hydrierte Chinolin-derivat Veranlassung gegeben haben, da nur dieses im Gegensatz zu einem im Benzolkern hydrierten Produkte eine NH-Gruppe

¹⁾ Ber. 17, 1705 (1884).

aufweist. Die bisher noch unbekannte Benzoylverbindung des *o*-Methoxy-Py-tetrahydrochinaldins, $C_{18}H_{19}NO_2$ (Formel IV) bildete sich nach Schotten-Baumann nach



kurzem Schütteln. Das feste, von der alkalischen Lösung getrennte Produkt gab nach dem Krystallisieren aus Alkohol schöne weiße Nadeln vom Schmp. 139° .

I. 0,1208 g gaben 0,3396 g CO_2 und 0,0746 g H_2O .
 II. 0,1214 g „ 5,4 ccm N bei 21° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	76,83	76,69	— %
H	6,81	6,91	— „
N	4,98	—	5,13 „

Die Reduktion des β (p)-Toluolsulfon-*o*-methoxychinaldins, die in analoger Weise durchgeführt wurde, gab bei der Wasserdampfdestillation aus saurer Lösung *p*-Thiokresol, aus alkalischer Lösung das *o*-Methoxy-Py-tetrahydrochinaldin. Das Thiokresol wurde in *p*-Tolyldisulfid $(C_6H_4CH_3)_2S_2$ übergeführt. Dieses zeigte den Schmp. $56-57^{\circ}$, seine Menge betrug $70,3\%$ der Theorie.

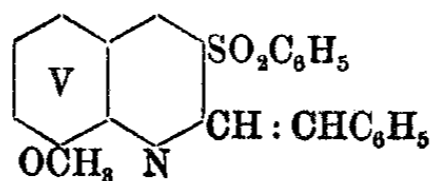
Bei der Reduktion des β (p)-Phenetolsulfon-*o*-methoxychinaldins resultierte neben dem hydrierten Chinaldin-derivat das *p*-Äthoxythiophenol, $C_2H_5OC_6H_4SH$, welches bei der Oxydation das bei $48-49^{\circ}$ schmelzende Disulfid, $(C_2H_5OC_6H_4S)_2$ in einer Ausbeute von $75,7\%$ lieferte.

Bei der Reduktion des β (β)-Naphthalinsulfon-*o*-methoxychinaldins wurde neben der hydrierten Chinaldinbase das β -Thionaphthol erhalten, das $70,4\%$ an β -Naphthyl-disulfid $(C_{10}H_7S)_2$ vom Schmp. 139° lieferte. Auffallend war bei diesem Reduktionsversuche, daß das β -Thionaphthol relativ leicht mit Wasserdampf sich abblasen ließ, was im Widerspruch zu den Literaturangaben steht, wonach es als nicht bzw. wenig flüchtig¹⁾ bezeichnet wird.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 426 (1899).

Kondensationsversuche der o-Methoxy- β -arylsulfonchinaldine mit Aldehyden und Phthalsäureanhydrid. Während bei β -Arylsulfonchinaldinen die Bildung von Phthalophenonderivaten möglich ist, sind alle unsere Versuche, diese Reaktion auch auf die o-Methoxy- β -arylsulfonchinaldine zu übertragen, erfolglos geblieben. Diese Versuche sind in verschiedenster Weise durchgeführt worden, es wurde mit und ohne Vakuum, mit den verschiedensten wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, Kaliumbisulfat, Phosphorpentoxyd) gearbeitet, verschieden lange Erhitzungszeit und Temperatur gewählt, aber nie gelang es, den Phthalsäurerest in die α -ständige Methylgruppe einzuführen. Zwar zeigten die Reaktionsprodukte im Gegensatz zu dem weißen Ausgangsmaterial durchweg eine intensiv gelbe Färbung, doch unterschieden sie sich im Schmelzpunkt nicht von diesem und ein Gemisch beider zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Anfangs boten sich bei den Kondensationsversuchen mit den Aldehyden die gleichen Schwierigkeiten, doch ließen diese sich umgehen, wenn man das Erhitzen der Komponenten im Vakuum durchführt. Um den Aldehyd während der langen und hohen Erhitzungszeit nicht zu früh der Einwirkung zu entziehen, was bei anhaltendem Evakuieren leicht möglich ist, war der benutzte Apparat so eingerichtet, daß man das Saugen unterbrechen und doch unter Minderdruck weiter erhitzen kann. Als Kondensationsmittel wurde anstatt des sonst meist üblichen Chlorzinks das Kaliumbisulfat gewählt, da bei Anwendung des ersteren aus dem Reaktionsprodukte das Zink meist schwierig zu entfernen ist. Bei Einhaltung dieser Versuchsbedingungen gelang beim Benzaldehyd und Piperonal die Kondensation leicht und führte mit den Chinaldinderivaten zu den entsprechenden Stilbazolen.

• Benzal-o-methoxy- β -benzolsulfonchinaldin,
 $C_{24}H_{19}NSO_3$ (Formel V). Diese Verbindung erhält man, wenn



β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldin mit überschüssigem Benzaldehyd und festem, pulverisiertem Kaliumbisulfit im erwähnten

Vakuumapparat etwa 4 Stunden auf 160—170° erhitzt wird. Um den Benzaldehyd während der langen Erhitzungszeit nicht unnötig zu verflüchtigen, wird von Zeit zu Zeit das Saugen unterbrochen, das Vakuum aber beibehalten. Der Rohrinhalt sintert während des Erhitzens zusammen, bildet aber nach beendigtem Versuche und nach dem Erkalten eine feste Masse, die man zur Beseitigung des überschüssigen Benzaldehyds nach dem Zerkleinern mit heißem Alkohol, in dem die Benzalverbindung unlöslich ist, auszieht. Wird der hierbei ungelöst gebliebene Rückstand nunmehr mit alkoholischer Salzsäure erhitzt, so geht das Stilbazol als Salz in Lösung und das Bisulfat erhält man als Rückstand. Da der basische Charakter des Stilbazols nur sehr schwach ausgeprägt ist, so wird aus der alkoholisch salzsauren Lösung durch Zusatz von Wasser bereits das Stilbazol abgeschieden. Nach dem Sammeln aus Essigester krystallisiert, bildet es gelbe vielseitige, bei 212° schmelzende Prismen, die in Eisessig leicht, in Essigester etwas schwerer, in Alkohol kaum und in Wasser nicht löslich sind.

0,1172 g gaben 0,3081 g CO₂ und 0,0528 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,82	71,73 %
H	4,74	5,04 „

Benzal-o-methoxy-β(p)-toluolsulfonchinaldin, C₂₅H₂₁NSO₃. Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden die Komponenten unter gleichen Bedingungen wie bei der Benzolverbindung 4 Stunden auf 160° erhitzt, auch die Verarbeitung erfolgte analog. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester erhält man das Stilbazol in Form schöner gelber Prismen, die bei 236° schmelzen und hinsichtlich ihrer Löslichkeit das gleiche Verhalten wie die Benzolverbindung zeigen.

0,0886 g gaben 0,2342 g CO₂ und 0,0428 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,29	72,12 %
H	5,06	5,40 „

Benzal-o-methoxy-β(p)-phenetolsulfonchinaldin, C₂₆H₂₃NSO₄. Beim dreistündigen Erhitzen der Komponenten mit Bisulfat im Vakuumapparat auf 160° erhalten und in der schon geschilderten Weise gereinigt, bildet diese Verbindung nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schöne gelbliche

Nadelchen vom Schmp. 171°, die sich leicht in Eisessig und Essigester, schwer in Alkohol und nicht in Wasser, Äther und Ligroin lösen.

0,1208 g gaben 0,3117 g CO₂ und 0,0566 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,11	70,40 %
H	5,17	5,24 „

Benzal-o-methoxy- $\beta(\beta)$ -naphthalinsulfonchinaldin, C₂₈H₂₁NSO₃. Die Erhitzungszeit betrug bei Darstellung dieser Verbindung 4 Stunden, die Temperatur 170°. Die aus Essigester krystallisierte Verbindung bildet an den Enden zugespitzte gelbe vierkantige Balken vom Schmp. 158° von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die Phenetolverbindung.

0,0940 g gaben 0,2568 g CO₂ und 0,0406 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,50	74,44 %
H	4,66	4,83 „

Reduktionsversuche der vorgenannten Benzalverbindungen. Diese Benzalverbindungen wurden in gleicher Weise wie die früher angeführten Chinaldinbasen mit Zinn und Salzsäure reduziert. Hierbei wurde in allen vier Fällen die β -ständige RSO₂-Gruppe als Thiophenolderivat abgespalten, das wieder nach der Oxydation in alkalischer Lösung mittels festem Jod als Disulfid zur Wägung kam und durch den Schmelzpunkt des letzteren auf seine Reinheit geprüft wurde. Bei dem β -Benzolsulfonderivat wurden 75,55% Phenylsulfid, bei der p-Toluolverbindung 84,6%, bei der p-Phenetolverbindung 74,9% und bei der β -Naphthalinverbindung 57,98% der entsprechenden Disulfide ermittelt. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die β -ständige Gruppe ziemlich glatt abgespalten wird. Daß bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure die α -ständige Seitenkette —CH:CHC₆H₅ nicht abgespalten, sondern nur hydriert werden würde, war nach den Erfahrungen, die J. Tröger und C. Brohm bei einer analogen Verbindung gemacht haben, anzunehmen. Man konnte also mit einer Aufnahme von 6 H-Atomen rechnen, von denen zwei an der Doppelbindung der α -ständigen C-Brücke —CH:CH—, vier weitere am Pyridinkern angelagert werden konnten. Man hätte also ein Benzyl-o-methoxy-Py-tetrahydrochinaldin erwarten müssen.

Dieses Produkt zu fassen, ist uns aber in keiner Weise gelungen. Mit Wasserdampf ließ sich aus den alkalisch gemachten Rückständen, aus denen die Thiophenolderivate abgeblasen waren, kein flüchtiges Produkt abtreiben, Äther oder Chloroform vermochten der alkalischen Suspension nichts zu entziehen, ebenso mißlang die Isolierung eines Chlorhydrats aus der entzintten Lösung des Destillationsrückstandes, ja selbst dem reichlich isolierten Schwefelzinn konnte mit organischen Lösungsmitteln nichts entzogen werden. Nur ein einziges Mal konnte durch Ausschütteln des alkalisch gemachten Destillationsrückstandes mit Äther und Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Ausschüttelung eine geringe Menge eines bei 185—186° schmelzenden Chlorhydrats erhalten werden, aus dem vergeblich eine krystallisierte Benzoylverbindung erstrebt wurde. Um nun einen Einblick in die physikalischen Eigenschaften eines Hexahydroproduktes der Benzalverbindung des o-Methoxychinaldins zu erhalten und so die Isolierung des basischen Spaltungsstückes zu ermöglichen, haben wir dieses Hydrierungsprodukt auf synthetischem Wege zu bereiten versucht. Wir gingen zu diesem Zwecke von dem o-Methoxychinaldin aus, das wir nach der Vorschrift von O. Doebner und W. v. Miller¹⁾ bereiteten. Auch die Kondensation dieser Chinaldinbase mit Benzaldehyd ist schon untersucht und zwar haben J. Tröger und D. Dunker²⁾ diese Umsetzung mit und ohne Chlorzink ausgeführt und sind hierbei im ersteren Falle zu einem Stilbazol, im zweiten Falle zu einem Alkin gelangt. Als wir diesen Versuch in dem schon genannten Vakuumapparat unter Benutzung von Kaliumbisulfat wiederholten, war bereits nach einstündigem Erhitzen auf 170° die Umsetzung vollendet. Der Rohrinhalt war fest, gab bei der Aufarbeitung ein Chlorhydrat in gelben Blättchen, die bei Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak die freie Base als ein schmutzig gelbes Produkt ergaben. Zur Charakterisierung dieser Base, von der genannte Autoren nur das Chlorhydrat analysierten, wurde das bisher noch unbekannte Pt-Salz $(C_{18}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ bereitet. Dasselbe erhält man aus der

¹⁾ Ber. 17, 1707 (1884).

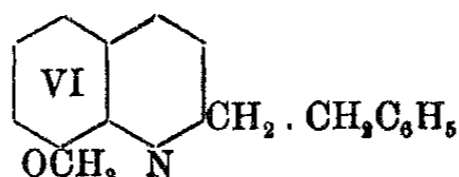
²⁾ Dies. Journ. [2] 109, 117 (1924).

Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid in schönen gelben Drusen, die bei 105° keinen Gewichtsverlust zeigten. Daß es sich um das Pt-Salz des Benzyliden-o-methoxychinaldins handelte, wird durch die Analyse bestätigt.

0,0808 g gaben 0,0168 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,94	20,80 %

Läge das Pt-Salz des entsprechenden Alkins $(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ vor, so würde ein niederer Pt-Gehalt erhalten sein, vor allem aber wäre dann eine Hydrierung an der C-Brücke ausgeschlossen gewesen. Diese Hydrierung, die zum Benzyl-o-methoxychinaldin (Formel VI) führte, gelang



aber, als das Chlorhydrat, aus dem das angeführte Pt-Salz erhalten war, in Eisessiglösung mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff mehrere Stunden geschüttelt wurde. Die Reduktion gab sich an der Entfärbung der ursprünglich ziemlich intensiv gelb gefärbten Lösung zu erkennen. Zur weiteren Verarbeitung wurde das Filtrat von der Tierkohle mit Wasser stark verdünnt, zur Beseitigung der Essigsäure eingeengt, schließlich alkalisiert und ausgeäthert. Aus dieser ätherischen Ausschüttelung gelang es weiße, bei 64° schmelzende Nadeln zu fassen. Durch diese Hydrierung ist bewiesen, daß das Chlorhydrat eines Stilbazols vorgelegen. Da uns nicht an einem Dihydro-, sondern an einem Hexahydroprodukt gelegen war, letzteres aber nicht mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff zu erhalten war, so haben wir zwecks höherer Hydrierung das Chlorhydrat des ursprünglichen Stilbazols $(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ in ganz analoger Weise, wie es bei früheren Reduktionsversuchen geschah, mit Zinn und Salzsäure reduziert. Zu diesem Zwecke wurde über freier Flamme bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung erhitzt. Bei Aufarbeitung dieses Versuches traten uns aber die gleichen Schwierigkeiten entgegen, wie bei den früher schon geschilderten vergeblichen

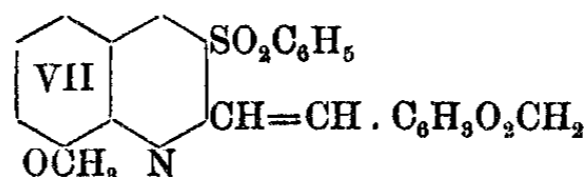
Versuchen, welche die Isolierung eines Stilbazolins bezweckten, das aus dem Benzaldehydkondensationsprodukte eines β -Arylsulfon-o-methoxychinaldins nach Abspaltung der $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe und anschließender Reduktion zu erwarten war. Aus der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit ließ sich weder mit Wasserdampf ein flüchtiger Bestandteil abblasen noch mit organischen Lösungsmitteln entziehen. Desgleichen negativ verlief das Entzinnen der Reduktionsflüssigkeit und der Versuch, aus dem Filtrat vom Schwefelzinn ein organisches Chlorhydrat zu fassen. In der Annahme, daß das reichlich erhaltene Schwefelzinn den gesuchten Körper durch Adsorption zurückhalten könnte, ist auch der Schwefelzinnniederschlag mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgezogen worden, ohne ein positives Ergebnis geliefert zu haben. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure hätte, wie nach einem analogen von J. Tröger und C. Brohm¹⁾ durchgeführten Versuche zu erwarten war, zu einem Hydrierungsprodukte führen müssen, bei dem sowohl die Doppelbindung von der C-Brücke als auch der Pyridinkern hydriert sein mußte. Wenn uns auch die Hydrierung an der Doppelbindung gelungen ist, so ist es uns bisher nicht gelungen, das Hexahydroprodukt zu fassen. Eine Hydrierung muß stattgefunden haben, denn, wenn man bei den Benzalverbindungen des β -Benzol-, β (p)-Toluol-, β (p)-Phenetol- und β (β)-Naphthalinsulfonchinaldins glatt die β -ständige Arylsulfongruppe abspalten kann, so muß auch eine Hydrierung des Chinaldinderivats eintreten, denn eine Zerstörung desselben ist nicht anzunehmen, da man sonst bei der Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung irgendwelche Zersetzungsprodukte hätte müssen nachweisen können. Nachdem es uns nicht gelungen war, das Hexahydroprodukt des Benzyliden-o-methoxychinaldins zu fassen, haben wir noch einen Versuch unternommen, zu diesem Produkte zu kommen, indem wir uns des Ladenburgschen Reduktionsmittels, d. h. des metallischen Natriums in absolut alkoholischer Lösung bedienten. Aber auch hier waren unsere Bemühungen ohne Erfolg, da wir bei der Aufarbeitung nur ein braunes schmieriges Reaktionsprodukt isolieren konnten, das weder gereinigt noch in ein brauchbares

¹⁾ Dies Journ. [2] 111, 184 (1925).

Derivat übergeführt werden konnte. Als wir schließlich mit dem letzten Reste des mühsam bereiteten o-Methoxychinaldins die Kondensation mit Benzaldehyd in derselben Weise wiederholten, wie wir es früher beschrieben haben, gelangten wir zu einem Gemisch von Stilbazol und Alkin, aus dem das letztere über sein Chlorhydrat zwar isoliert werden konnte, für unsere Zwecke aber ungeeignet war. Daß es sich tatsächlich um das Alkin handelte, wiewohl wir doch mit Kaliumbisulfat wie in der ersten Versuchsreihe gearbeitet hatten, geht aus dem Schmp. 103° der in hellgelben Drusen erhaltenen Verbindung hervor, die sich mit dem von J. Tröger und E. Dunker¹⁾ schon beschriebenen Produkte identisch erwies.

Wir haben dann unsere Chinaldinderivate noch mit Piperonal kondensiert, um auch diese Kondensationsprodukte der reduzierenden Spaltung unterwerfen zu können.

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β -benzolsulfonchinaldins, $C_{25}H_{19}NO_5S$ (Formel VII). Zur Ge-



winnung dieser Verbindung wird β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldin mit einem geringen Überschuß von Piperonal und Kaliumbisulfat mit dem früher schon erwähnten Vakuumapparat im Rohre 3 Stunden auf 170° im Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der festgewordene Rohrinhalt zunächst zwecks Entfernung des Piperonals mit Alkohol ausgezogen und der Rückstand mit Alkohol unter Zusatz von starker Salzsäure in der Wärme in Lösung gebracht. Beim Erkalten schied sich aus dieser Lösung das Chlorhydrat des Kondensationsproduktes in roten filzigen Nadelbüscheln aus. Nach dem Sammeln wurde aus diesem Salze durch Digerieren mit wäßrigem Ammoniak die freie Base gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe, bei 247° schmelzende Oktaeder bildet. Diese Base ist in Eisessig leicht, in Essigester schwerer löslich, in Alkohol fast und in Äther und Wasser ganz unlöslich.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 117 (1924).

0,1140 g gaben 0,2830 g CO₂ und 0,0462 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,42	67,72 %
H	4,27	4,54 „

Auch das vorerwähnte Chlorhydrat, C₂₅H₁₉NO₅S.HCl wurde analysiert.

0,1206 g gaben 0,0349 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	7,37	7,16 %

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-toluolsulfonchinaldins, C₂₆H₂₁NO₅S, analog der Benzolsulfonverbindung durch zweistündiges Erhitzen von β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin mit Piperonal bei 160—170° erhalten und analog verarbeitet. Das mittels alkoholischer Salzsäure gewonnene Chlorhydrat bildet eine gallertartige rote Masse, die beim Digerieren mit wäßriger Natronlauge die freie Base liefert. Letztere krystallisiert aus Eisessig in rotbraunen, würfelförmigen Krystallen, die bei 210° schmelzen. In Essigester ist die Verbindung schwerer löslich als in Eisessig; in Alkohol, Äther und Wasser ist sie unlöslich.

0,0940 g gaben 0,2336 g CO₂ und 0,0404 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,67	67,80 %
H	4,57	4,81 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-phenetolsulfonchinaldins, C₂₇H₂₃NO₅S, gleichfalls durch zweistündiges Erhitzen von β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin mit Piperonal bei 160° gewonnen und analog den früheren Verbindungen gereinigt. Aus der alkoholisch salzsauren Lösung scheidet sich auch dieses Chlorhydrat als rote gallertartige Masse ab. Durch Digestion mit Natronlauge entsteht die freie Base, die aus Eisessig in gelbbraunen tetragonalen Krystallen vom Schmp. 198° erhalten wird und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie die analoge Toluolsulfonverbindung.

0,0900 g gaben 0,2178 g CO₂ und 0,0398 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,26	66,02 %
H	4,70	4,95 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (β)-naphthalinsulfonchinaldins, $C_{23}H_{21}NO_5S$, durch zwei-stündiges Erhitzen von β (β)-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldin mit Piperonal bei 170—180° erhalten. In dieser Versuchsreihe wurde wieder wie bei der entsprechenden Benzolsulfonverbin-dung das Chlorhydrat in Krystallen, und zwar in dunkelroten Prismen gewonnen. Die aus Eisessig krystallisierte Base bildet große rotbraune, vielseitige Pyramiden vom Schmp. 235°. Die Ausbeute ist bedeutend geringer als bei den früher beschrie-benen analogen Verbindungen.

0,0929 g gaben 0,2400 g CO_2 und 0,0864 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,30	70,48 %
H	4,24	4,38 „

Reduktionsversuche mit den vorgenannten Pipe-ronalkondensationsprodukten. Diese mit Zinn und Salz-säure in der schon geschilderten Weise ausgeführten Versuchs-reihen gaben, wenn man die saure Reduktionsflüssigkeit mit Wasserdampf abbläst, die entsprechenden Thiophenole, die in bekannter Weise zu den Disulfiden oxydiert, als solche ge-wogen und auf Reinheit geprüft wurden. Unter gleichen Be-dingungen gaben die vier untersuchten Verbindungen 79,6, 70,0, 68,8 und 64,2% der entsprechenden Disulfide, so daß man mit einer wohl quantitativen Abspaltung der RSO_2 -Gruppe rechnen kann, wenn man die Unvollkommenheit der quanti-tativen Bestimmung und beim β -Thionaphthol dessen Schwer-flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen berücksichtigt. Genau wie bei den früher schon besprochenen Benzaldehydkonden-sationsprodukten mißlang auch hier der Nachweis der hydrierten Chinaldinbase. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit ließ sich weder mit Wasserdampf eine flüchtige Base übertreiben, noch gelang es, der alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther und mit Chloroform ein organisches Produkt zu entziehen. Versuche, in der entzinnnten sauren Lösung das Chlorhydrat der hydrierten Base aufzufinden, scheiterten gleich-falls. Auch dem beim Entzinnen in reichlicher Menge ent-standenen Schwefelzinn ließ sich durch organische Lösungs-mittel kein Produkt entziehen. Zu ganz denselben negativen

Ergebnissen gelangt man aber auch, wenn man das bisher noch unbekanntes Kondensationsprodukt von Piperonal und o-Methoxychinaldin, über das an anderer Stelle berichtet werden wird, mit Zinn und Salzsäure reduziert hat und nunmehr versucht, die reduzierte Base zu fassen. Es ist dies um so merkwürdiger, als mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff sich das genannte Kondensationsprodukt fast quantitativ zu einer Dihydroverbindung reduzieren läßt. Eine Zerstörung des Chinaldinringes durch zu kräftige Reduktion ist gleichfalls nicht anzunehmen, da man doch sonst aus dem alkalischen Rückstand mindestens NH_3 oder eine andere Base hätte mit Wasserdampf abblasen können.

**Darstellung β -arylsulfonierter Chinaldinderivate
mit o-ständigem Methoxyl; reduzierende Spaltung dieser
Verbindungen und Untersuchung des Einflusses des
o-ständigen Methoxyls auf die Basizität dieser Chinaldin-
derivate und auf die Reaktionsfähigkeit der
 α -ständigen Methylgruppe**

Von

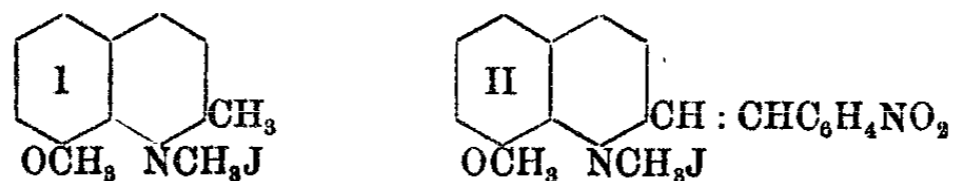
J. Tröger und J. Kestenbach

(Eingegangen am 17. August 1926)

Während in der Arbeit von J. Tröger u. C. Pape¹⁾ die Umsetzung von 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Benzol-, p-Toluol-, p-Phenetol- und β -Naphthalinsulfonaceton zum Gegenstand einer Experimentaluntersuchung gemacht wurde, befaßt sich die vorliegende Arbeit, die eine Ergänzung zu der erstgenannten Arbeit bildet, mit den Reaktionsprodukten, welche der genannte Aldehyd mit p-Chlorbenzol-, p-Brombenzol-, o-Phenetol- und o-Anisolsulfonaceton liefert. Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen β -Arylsulfon-o-methoxychinaldine sind gut krystallisierende tertiäre Basen, die zwar zur Salz- nicht aber zur Jodalkylatbildung befähigt sind. Die Salze sind lockere Additionsgebilde von einem Molekül einer ein- oder auch zweibasischen Säure an ein Molekül Base. Sie neigen sehr zur hydrolytischen Spaltung, so daß man die sauren Sulfate nur durch vorsichtiges Verdünnen einer Lösung der Base in konzentrierter Schwefelsäure analysenrein gewinnen kann. Am hitzebeständigsten sind von den trocknen Salzen die sauren Sulfate, die auf 140° erhitzt werden können, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden. Chlorhydrate und Nitrate pflegen meist schon bei 105° einen Teil ihrer Säure zu verlieren, bei höherem Erhitzen tritt besonders bei den Nitraten häufig eine tiefer greifende Zersetzung ein. Daß eine An-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 114, 199 (1926).

lagerung von Jodmethyl an diese freien Basen sowie, was in einer weiteren Arbeit gezeigt werden soll, auch an α -Amido- β -arylsulfon-*o*-methoxychinoline nicht gelingt, ist nicht allein, wie es in allerneuester Zeit für α -Aminopyridinderivate nachgewiesen ist, durch die tautomere Struktur solcher α -Amido-derivate zu erklären, denn dann dürften α -Amido- β -arylsulfonchinoline gleichfalls keine Jodalkylate geben. J. Tröger und A. Ungar¹⁾ haben aber sowohl Jodmethylat und Jodäthylat vom α -Amido- β (*p*)toluolsulfonchinolin sowie auch das Jodmethylat und Jodäthylat des α -Amido- β (*p*)-brombenzolsulfonchinolins dargestellt, ferner haben J. Tröger und C. Pape²⁾ das Jodmethylat des β (β)-Naphthalinsulfonchinaldins beschrieben und in der vorliegenden Arbeit ist auch das Jodmethylat des des β (*o*)-Anisolsulfonchinaldins angeführt, das bisher noch unbekannt war. Es scheint daher vorwiegend die *o*-ständige OCH_3 -Gruppe die Jodalkylatbildung zu verhindern. Diese allein aber kann es nicht sein, da es J. Tröger und J. Danehl³⁾ gelungen ist sowohl Jodmethylate vom *o*-Methoxychinaldin (Formel I) als auch von α -Nitrobenzal-*o*-methoxychinaldinen (Formel II) zu gewinnen. Da nun in diesen Verbindungen



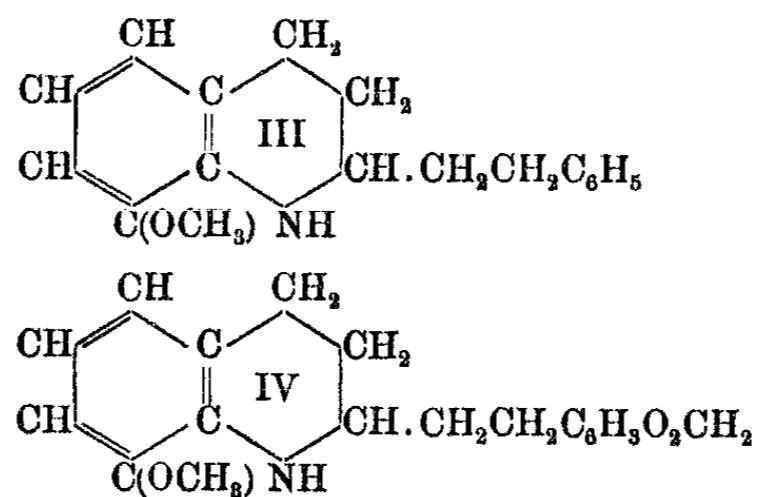
das *o*-ständige OCH_3 durchaus nicht hemmend wirkt, dergleichen nicht die α -ständige Seitenkette, so macht es den Eindruck, als wenn OCH_3 in *o*-Stellung und SO_2R in β -Stellung zusammen die hemmende Wirkung ausüben, denn fehlt einer der beiden Substituenten, so gelingt die Addition von CH_3J , sind sie beide zugegen, so hat es uns bisher trotz vieler aufgewandter Mühe nicht gelingen wollen, diese Anlagerung zu erzwingen. Ebenso negativ verliefen alle Versuchsreihen, welche die Bereitung von Phthalophenonderivaten bezweckten. Günstiger gestalteten sich Kondensationsversuche mit Aldehyden, doch kommt man auch hier nur dann zum Ziele, wenn man im Vakuum arbeitet. Die Reduktionsversuche, die bei den freien

¹⁾ Dies. Journ. [2] 112, 243 (1926).

²⁾ Dasselbst [2] 114, 199 (1926).

³⁾ Dasselbst [2] 110, 86 (1925).

Chinaldinbasen mit Zinn und Salzsäure durchgeführt wurden, gaben neben 68,2 bis 77,06% des Thiophenolderivates das Py-Tetrahydro-o-methoxychinaldin. Die von der Abspaltung der β -ständigen SO_2R -Gruppe stammenden Thiophenolderivate wurden durch Oxydation mittels Jod in alkalischer Lösung in die entsprechenden Disulfide verwandelt, als solche zur Wägung gebracht und durch den Schmp. auf Reinheit geprüft. Das Py-Tetrahydro-o-methoxychinaldin wurde über das Chlorhydrat in die noch unbekannte Benzoylverbindung übergeführt. Auch die Kondensationsprodukte der Chinaldinbasen mit Benzaldehyd und mit Piperonal sind mit Zinn und Salzsäure reduzierend gespalten. In allen Fällen erfolgte die Abspaltung der RSO_2 -Gruppe sehr glatt, in der Versuchsreihe mit den Benzaldehydprodukten wurden 71,4–82,3%, in derjenigen mit den Piperonalprodukten 70,2–82,5% des Thiophenolderivates im Wasserdampfdestillat aus saurer Lösung ermittelt. In keinem Falle ist es hingegen möglich gewesen, das neben dem Thiophenolderivat entstandene Stilbazolin (Formel III bzw. IV) zu fassen.



Mit Wasserdampf konnten aus der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit diese Stilbazoline weder abgeblasen noch durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln entzogen werden. Auch nach dem Entzinnen der sauren Reduktionsflüssigkeit mit H_2S ließ sich weder in dem salzsauren Filtrat ein Chlorhydrat der Stilbazoline isolieren noch konnte dem Schwefelzinn irgendein basisches Produkt entzogen werden. Es ist schließlich der Versuch unternommen, die Verbindung IV synthetisch aufzubauen, um nach Ermittlung ihrer Eigenschaften letztere beim Nachweis verwerten zu können. Leider ist uns dies nicht geglückt. Die Kondensation von o-Methoxychinaldin mit

Piperonal gelang sehr gut, auch war es möglich, in dem so erhaltenen Stilbazol 2 H-Atome an der C-Brücke mittels Palladiumtierkohle und Wasserstoff anzulagern, hingegen konnte aus der mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Reduktionsflüssigkeit auf keine Weise das erwünschte Stilbazolin isoliert werden.

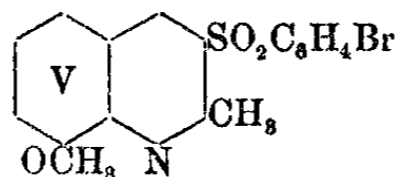
Experimenteller Teil

Die Bereitung der Ausgangsmaterialien erfolgte in bekannter Weise. Die sulfinsauren Salze wurden nach der Gattermannschen Methode, die Arylsulfonacetone aus Chloraceton und sulfinsaurem Salz und der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd nach J. Tröger und E. Dunker¹⁾ bereitet. Zu der letztgenannten Methode ist ergänzend nachzutragen, daß der Eisenhydroxyniederschlag, der nicht unwesentliche Mengen des Amidoaldehyds einschließt, nicht bloß mit Äther, sondern auch mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. In der Tat gelang die Ausschüttelung in diesem Falle vollständiger als mit Äther, doch besitzt diese Abänderung den Nachteil, daß die letzten Reste Chloroform, die dem Amidoaldehyd anhaften, schwerer zu beseitigen sind als der Äther. Jedoch ist es möglich, durch genügend langes Evakuieren unter gleichzeitigem Erwärmen im Wasserbade die letzten Spuren Chloroform zu beseitigen und zu reinem Amidoaldehyd zu gelangen, wie durch eine Umsetzung mit p-Brombenzolsulfonaceton bewiesen werden konnte, die zu einem absolut reinen Chinaldinderivat führte. Durch diese Chloroformausschüttelung konnte die Ausbeute an Amidoaldehyd bis auf 93% gesteigert werden: Es ist ferner zweckmäßig, den Amidoaldehyd nicht längere Zeit aufzubewahren, sondern ihn möglichst frisch bereitet zu verarbeiten, da der ölige Aldehyd beim Stehen ein festes Produkt absetzt, in dem wir anfangs ein Oxydationsprodukt, d. h. die zugehörige Säure vermuteten, in dem aber, wie vor kurzem erkannt, es sich um ein Aldehydkondensationsprodukt handelt.

β (p)-Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldin,
 $C_{17}H_{14}NSO_3Br$ (Formel V). Als p-Brombenzolsulfonaceton und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 207 (1925).

2-Amino-3-methoxybenzaldehyd, in nicht zuviel Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge auf dem Wasser-



bade im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt wurden, begann bereits nach 1stündigem Erhitzen die Abscheidung langer weißer, eine voluminöse Masse bildender Nadeln. Beim weiteren Erhitzen verlor das Reaktionsprodukt seine voluminöse Beschaffenheit und ergab schließlich kleine tetragonale Krystalle, die einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigten. Der Übergang der voluminösen Krystallmasse in die kompaktere Form war unmittelbar erfolgt, ohne daß Lösung der ersteren Form vorher eingetreten war. Beide Formen schmolzen bei 230° , in Wasser und Äther waren sie schwerlöslich, in heißem Alkohol waren die tetragonalen Krystalle schwer, die Nadeln etwas leichter löslich. Aus Eisessig, in dem die Löslichkeit am größten, geben beide Formen Gemische von Nadeln und tetragonalen Krystallen vom Schmp. 230° . Die Nadelform trat immer in größerer Menge auf; das Auskrystallisieren nur einer Form konnte auch dann nicht erreicht werden, wenn die Lösung mit Krystallen der gewünschten Form geimpft wurde. Bei längerem Erhitzen mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade ging die Nadelform in die andere Krystallform über, die gleiche Umwandlung vollzog sich auch als die Nadeln in einer alkoholischen Digestion über Nacht gestanden hatten. Daß es sich nicht etwa in der einen Form um ein Hydrat handelte, zeigte das Verhalten im Vakuumexsiccator und bei 105° . In keinem Falle ließ sich ein Gewichtsverlust ermitteln.

- I. 0,1234 g gaben 0,2362 g CO_2 und 0,0420 g H_2O .
 II. 0,0934 g „ 3,0 ccm N bei 22° und 753 mm.
 III. 0,0880 g „ 0,0536 g BaSO_4 und 0,0423 AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:			%
		I.	II.	III.	
C	52,04	52,20	—	—	
H	3,60	3,78	—	—	„
N	3,57	—	3,68	—	„
S	8,16	—	—	8,29	„
Br	20,39	—	—	20,27	„

β (p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl$, aus p-Chlorbenzolsulfonaceton und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd analog der Bromverbindung gewonnen. Auch bei dieser Chlorverbindung wurden 2 Formen, lange weiße Nadeln und die beim weiteren Erhitzen entstehende tetragonale Krystallform beobachtet. Als Schmp. ergab sich für beide Formen 217° , verschiedene Schmp. konnten nicht erkannt werden. Die Löslichkeitsverhältnisse waren analog denjenigen der Bromverbindung

- I. 0,0936 g gaben 0,2009 g CO_2 und 0,0346 g H_2O .
 II. 0,1182 g „ 4,8 ccm N bei 21° und 746 mm.
 III. 0,0828 g „ 0,0545 g $BaSO_4$ und 0,0336 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:			%
		I.	II.	III.	
C	58,69	58,54	—	—	
H	4,06	4,12	—	—	„
N	4,03	—	4,16	—	„
S	9,21	—	—	9,04	„
Cl	10,22	—	—	10,04	„

β (o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{18}H_{17}NSO_4$. Die Kondensation des o-Anisolsulfonacetons (Schmp. 65°) mit dem 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd erfolgte nicht so glatt wie bei den vorgenannten Verbindungen. Nach längerem Erhitzen war eine Abscheidung des Chinaldinderivates noch nicht eingetreten, dieselbe geschah erst beim Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe. Das so abgeschiedene Produkt war amorph, ging beim Erwärmen mit dem Lösungsmittel wieder in Lösung. Nach wiederholtem Erkaltenlassen und Reiben und Wiederauflösen schieden sich schließlich tetragonale Krystalle ab, die auch nach längerem Erhitzen vom Lösungsmittel nicht wieder in Lösung gingen. Bei späteren Versuchsreihen ist es schließlich gelungen, bereits nach 3stündigem Erhitzen und Anwendung des oben geschilderten Abscheidungsverfahrens die Verbindung krystallinisch zu erhalten. Die nadelförmige Krystallform, die wir bei den früher beschriebenen Chinaldinderivaten beobachten konnten, ließ sich in dieser Versuchsreihe nicht erkennen. Aus Eisessig, in dem die Verbindung ziemlich schwerlöslich ist, krystallisiert sie in tetragonalen, bei 196° schmelzenden Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Äther sehr schwer löslich sich erwiesen.

I.	0,1112 g	gaben	0,2550 g	CO ₂	und	0,0496 g	H ₂ O.
II.	0,1022 g	„	0,2354 g	CO ₂	„	0,0468 g	H ₂ O.
III.	0,0950 g	„	3,25 ccm	N bei 18°	und	766 mm.	

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	
C	62,95	62,54	62,82	—	%
H	4,96	4,99	5,11	—	„
N	4,08	—	—	4,05	„

$\beta(o)$ -Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin,
 C₁₉H₁₉NSO₄. Diese aus o-Phenetolsulfonaceton (Schmp. 59°)
 und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd analog der Anisolverbin-
 dung erhaltene und auch analog gereinigte Chinaldinbase wurde
 schließlich in tetragonalen Krystallen vom Schmp. 184° er-
 halten. In Eisessig ist diese Base etwas leichter löslich als
 in Alkohol.

0,1423 g gaben 0,3318 g CO₂ und 0,0676 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,67	63,59 %
H	5,36	5,32 „

Die genannten 4 Chinaldinbasen sind schwache Basen, mit Mineralsäuren aber zur Salzbildung befähigt. Zu den gut krystallisierten Salzen mit Salzsäure gelangt man am besten, wenn man die Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure mit so viel Alkohol versetzt, daß eben eine Fällung eintritt und diese dann durch Erwärmen wieder zum Verschwinden bringt. Aus einer solchen Lösung scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat in Krystallen ab, während, wenn man statt des Alkohols Wasser als Fällungsmittel benutzt, man meist gallertartige Abscheidungen erzielt.

Chlorhydrat des $\beta(p)$ -Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldins, C₁₇H₁₄NSO₃Br.HCl, kleine gelbliche Nadeln, aus wäßrig alkoholischer Salzsäure. Bei 105° ist nur geringe Gewichtsabnahme, bei 120° eine solche von 7,52% nachzuweisen gewesen. Eine Abspaltung der Gesamt-HCl würde einen Verlust von 8,52% verlangen. Um die im Salz enthaltene HCl zu bestimmen, bedient man sich zweckmäßig einer Digestion mit wäßrigem Ammoniak, die man nach dem Abfiltrieren von der Base mit Salpetersäure ansäuert und dann mit Silbernitrat fällt.

0,0854 g gaben 0,0295 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	8,52	8,79 %

Chlorhydrat des $\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl.HCl$, aus einer 10 prozent. alkoholischen Salzsäure in Form kleiner gelber Nadeln erhalten, die bei 105° schon 9,14% Gewichtsverlust zeigten. Das Salz hatte bei dieser Temperatur schon alle Säure verloren.

0,1026 g gaben 0,0370 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte HCl	9,50	9,18 %

Chlorhydrat des $\beta(o)$ -Anisolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_4.HCl$, aus 12 prozent. alkoholischer Salzsäure in Form hellgelber glänzender Nadeln gewonnen, die bei 105° die gesamte Salzsäure verloren.

0,0938 g gaben 0,0348 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,61	9,44 %

Chlorhydrat des $\beta(o)$ -Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4.HCl$, hellgelbe Nadeln, aus 15 prozent. alkoholischer Salzsäure; verloren bei 105° 8%, d. h. fast die gesamte Säure.

0,1108 g gaben 0,0392 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,26	9,00 %

Zur Gewinnung der nachstehend beschriebenen Nitrate löst man die Chinaldinbase in 20 prozent. Salpetersäure in der Wärme auf, verdünnt dann mit Wasser bis auf etwa 5% Säuregehalt und bringt die entstandene Fällung durch Erwärmen wieder in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich dann die Nitrate krystallinisch aus, die viel weniger hitzebeständig als die Chlorhydrate sind und in der Wärme unter starker Verfärbung meist eine Gewichtsabnahme zeigen, die den Gehalt an Salpetersäure zuweilen beträchtlich übertrifft.

Nitrat des $\beta(p)$ -Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{14}NSO_3Br.HNO_3$, lange, filzige, schwachgelbe Nadeln, die bei 105° , ohne die Farbe zu ändern, 5%, bei 120° ,

unter Bräunung, 15,3%, bei 140° 17% an Gewicht einbüßen; während für abgespaltene HNO₃ sich nur 13,85% berechnen.

0,1376 g gaben 7,5 ccm N bei 22° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,15	6,20 %

Nitrat des β (p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldins, C₁₇H₁₄NSO₃Cl.HNO₃, filzige gelbe Nadeln, die bei 120° 4,43%, bei 140° 4,5% Gewichtsabnahme ohne Bräunung gaben. Es erwies sich daher dieses Salz als viel beständiger wie die anderen dargestellten Nitrate.

0,1048 g gaben 6,4 ccm N bei 23° und 741 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,82	6,87 %

Nitrat des β (o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldins, C₁₈H₁₇NSO₄.HNO₃, gelbe filzige Nadeln, die schon bei 105° unter tiefer Bräunung 13,2% an Gewicht verloren und bei Erhöhung der Temperatur noch weitere Gewichtsabnahme zeigten.

0,1096 g gaben 6,6 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,89	7,00 %

Nitrat des β (o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, C₁₉H₁₉NSO₄.HNO₃, gelbe filzige Nadeln.

0,1054 g gaben 6,28 mm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,67	6,90 %

Die sauren Sulfate gewinnt man krystallinisch, wenn man die Lösung der Chinaldinbase in konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig mit nicht zu viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, da bei zu starker Verdünnung nicht das Sulfat entsteht, sondern infolge hydrolytischer Spaltung die freie Base zurückgehalten wird. Zur Bestimmung der angelagerten Schwefelsäure diene eine ammoniakalische Digestion des Salzes.

Saures Sulfat des β (p)-Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldins, C₁₇H₁₄NSO₃Br.H₂SO₄, gelblichweiße, kleine vierkantige Stäbchen, die leicht hydrolytisch in Lösung zerfallen, im trocknen Zustande aber bei 140° beständig sind.

0,1023 g gaben 0,0484 g Ba₂SO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H ₂ SO ₄	20,01	19,88 %

Saures Sulfat des $\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfon-methoxychinaldins, C₁₇H₁₄NSO₃Cl.H₂SO₄, kleine schwachgelbe Nadeln, die bei 140° beständig sind.

0,1208 g gaben 0,0642 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H ₂ SO ₄	22,01	22,83 %

Saures Sulfat des $\beta(o)$ -Anisolsulfon-o-methoxychinaldins, C₁₈H₁₇NSO₄.H₂SO₄, kleine schwachgelbe, bei 140° beständige, aber leicht hydrolytisch spaltbare Nadeln.

0,1024 g gaben 0,0539 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H ₂ SO ₄	22,88	22,11 %

Saures Sulfat des $\beta(o)$ -Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, C₁₉H₁₉NSO₄.H₂SO₄, kleine, fast farblose Nadeln, die besonders leicht hydrolytisch gespalten werden, im trocknen Zustande aber bei 140° beständig sind.

0,1088 g gaben 0,0539 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H ₂ SO ₄	21,52	21,81 %

Versuche zur Darstellung von Jodmethylaten aus den β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinen. Alle in dieser Richtung ausgeführten Versuche, bei denen sowohl die Komponenten tagelang im Rohr bei Wasserbadtemperatur, schließlich auch im Ölbad auf 180° erhitzt wurden, blieben erfolglos. Von β -Arylsulfonchinaldinen sind von J. Tröger und N. Menzel¹⁾ die Jodmethylate von Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonchinaldin dargestellt; J. Tröger und C. Pape (a. a. O.) haben das Jodmethylat des $\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfonchinaldins, J. Tröger und A. Ungar das Jodmethylat des $\beta(p)$ -Brombenzolsulfonchinaldins beschrieben, und der Vollständigkeit wegen haben wir auch das Jodmethylat des



¹⁾ Dies. Journ. [2] 103, 188 (1921).

β (o)-Anisolsulfonchinaldins (Formel VI) bereitet. Dasselbe wurde ohne Schwierigkeit in der üblichen Weise in Form goldgelber Krystalle vom Schmp. 150° erhalten, ein weiterer Beweis dafür, daß bei fehlender o-ständiger OCH_3 -Gruppe einer Jodmethylatbildung nichts hinderlich ist.

0,1026 g gaben 0,0528 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	27,91	27,82 %

Reduktion der β -Arylsulfon-o-methoxychinaldine mit Zinn und Salzsäure. Diese Reduktion wurde in der Weise durchgeführt, daß 1 g des Chinaldinderivates, in 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst, nach Zusatz einer ebenso großen Menge konzentrierter Salzsäure und etwa 10 g eines blattähnlichen Zinns über freier Flamme unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzt wurde. Die Reduktionszeit betrug etwa 1 Stunde, d. h. es wurde so lange aus saurer Lösung abgeblasen, so lange noch Thiophenolderivat überging. Diese Thiophenole wurden in alkalischer Lösung mittels festem, pulverisiertem Jod in die entsprechenden Disulfide übergeführt. Bei den vier früher schon genannten Chinaldinabkömmlingen wurden 68,9% p-Bromphenyldisulfid (Schmp. $93,5^{\circ}$), 74,87% p-Chlorphenyldisulfid (Schmp. 71°), 77,06% o-Methoxyphenyldisulfid (Schmp. $119-120^{\circ}$) und 68,2% o-Äthoxyphenyldisulfid (Schmp. $89-90^{\circ}$) erhalten.

Macht man nunmehr nach dem Abtreiben der Thiophenol-derivate den sauren Destillationsrückstand alkalisch und bläst von neuem mit Wasserdampf ab, so geht das Py-Tetrahydro-o-methoxychinaldin über, das bereits von O. Doebner und v. Miller¹⁾ dargestellt ist und durch sein in sternförmigen Gebilden krystallisierendes, bei 150° sublimierendes Chlorhydrat, sowie die bisher noch unbekannte Benzoylverbindung, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$, identifiziert wurde. Dieselbe bildet große farblose Prismen, schmilzt bei $139-140^{\circ}$ und ist mit der von J. Tröger und C. Pape zu gleicher Zeit bei Reduktion analoger Chinaldinderivate bereiteten Benzoylverbindung identisch.

I. 0,1199 g gaben 0,3368 g CO und 0,0730 g H_2O .

II. 0,1031 g „ 4,6 ccm N bei 19° und 752 mm.

¹⁾ Ber. 17, 1707 (1884).

	Berechnet:	Gefunden:		%
		I.	II.	
C	76,83	76,61	—	°/o
H	6,76	6,91	—	„
N	4,98	—	5,16	„

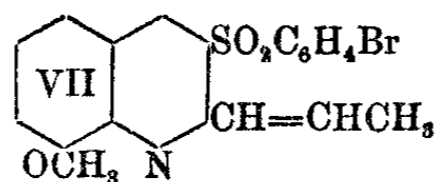
Daß nur eine Hydrierung des Pyridinkerns eingetreten, war vor auszusehen, wurde aber auch dadurch experimentell bewiesen, daß das alkalische Filtrat von der Benzoylierung beim Abblasen mit Wasserdampf keinen flüchtigen Anteil lieferte.

Kondensation von β -Arylsulfon-o-methoxychinolidinen mit Paraldehyd, Benzaldehyd und Piperonal. Als die Komponenten bei 150—160°, einer Temperatur, bei der Benzaldehyd und Paraldehyd in Gegenwart von Chlorzink sich glatt mit β -Arylsulfonchinaldinen kondensieren lassen, mit Chlorzink oder Kaliumbisulfat erhitzt wurden, konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Eine Reaktion schien erst einzutreten, wenn das Gemisch bis zum Schmelzen erhitzt wurde, dann trat aber innerhalb kurzer Frist Zersetzung unter Verkohlung ein, so daß ein geeignetes Reaktionsprodukt nicht zu fassen war. Nur mit dem Paraldehyd gelang es in 2 Fällen, eine geringe Menge eines Kondensationsproduktes zu fassen. Bei dem höher siedenden Benzaldehyd und dem Piperonal konnte jedoch eine Kondensation dadurch erzielt werden, daß wir uns des von J. Tröger und E. Dunker¹⁾ beschriebenen Vakuumapparates bedienten, bei dem man, ohne dauernd zu saugen, doch mit Unterdruck arbeiten kann. Unter Anwendung dieses Apparates gelangen die Kondensationen schon bei 150—160° mit Benzaldehyd und Piperonal. Für Kondensationen mit Paraldehyd eignete sich dieses Verfahren nicht, da der Aldehyd unter Minderdruck sich verflüchtigt, bevor eine Reaktion stattgefunden hat. Aber auch bei Kondensationen mit Phthalsäureanhydrid, die zu Phthalophenonen führen sollte, hat sich das Verfahren nicht nutzbringend verwenden lassen.

α -Propenyl- β (p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{19}H_{16}NSO_3Br$ (Formel VII). Dieses Produkt entstand in geringer Menge als β (p)-Brombenzolsulfon-o-methoxy-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 106 (1924).

chinaldin (1 g) mit 0,4 g Chlorzink und überschüssigem Paraldehyd auf 250° erhitzt und von Zeit zu Zeit der verflüchtigte



Aldehyd wieder ergänzt wurde. Bei 6—12 stündigem Erhitzen auf 150° war eine Umsetzung noch nicht erfolgt, dieselbe machte sich erst bei der höheren Temperatur kenntlich. Die zusammengeschnitzene, ziemlich dunkel gefärbte Reaktionsmasse wurde nach dem Zerreiben wiederholt mit Wasser ausgekocht, um das Zinksalz zu entfernen, dann mit alkoholischer Salzsäure in der Hitze ausgezogen, wobei ein beträchtlicher kohlehaltiger Rückstand hinterblieb. Aus dem alkoholischen Auszug gelang es nach dem Einengen eine amorphe Fällung mit Natronlauge zu erhalten, die in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Tierkohle entfärbt, schließlich gelbe büschelförmig zusammengelagerte Nadeln vom Schmp. 137° gab.

0,0964 g gaben 0,1921 g CO₂ und 0,0346 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,54	54,55 %
H	3,86	4,02 „

Die Ausbeute betrug nur 0,1 g aus 1 g Ausgangsmaterial, der größte Teil des letzteren war zersetzt.

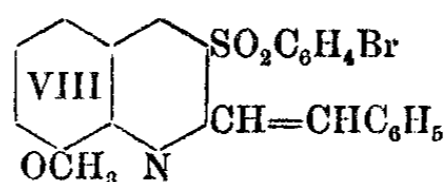
α -Propenyl- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin, C₁₉H₁₆NSO₃Cl, analog der Bromverbindung durch dreistündiges Erhitzen des β (p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldins mit Paraldehyd und Chlorzink auf 200° erhalten. Auch hier war ein großer Teil des Ausgangsmaterials zerstört, aus dem alkoholisch salzsauren Auszuge wurde mit Natronlauge ein schmutzig grauer Körper erhalten, der aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt, gelblichweiße, palisadenartig gelagerte Krystalle vom Schmp. 144° lieferte. Die Ausbeute war ebenso schlecht wie bei der entsprechenden Bromverbindung.

0,1142 g gaben 0,2555 g CO₂ und 0,0428 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,02	61,00 %
H	4,32	4,20 „

Ein analoger, mit $\beta(o)$ -Anisolsulfon- α -methoxychinaldin unternommener Kondensationsversuch mit Paraldehyd gab nur eine Spur eines Reaktionsproduktes und dieses auch nicht genügend rein.

$\beta(p)$ -Brombenzolsulfon- α -benzal- α -methoxychinaldin, $C_{24}H_{18}NSO_3Br$ (Formel VIII). Wird $\beta(p)$ -Brombenzol-



sulfon- α -methoxychinaldin ($\frac{3}{4}$ g) mit 0,5 g Kaliumbisulfat und überschüssigem Benzaldehyd mit dem erwähnten Vakuumapparat abwechselnd unter Normaldruck und Minderdruck 5 Stunden auf 160° erhitzt, so bildet schließlich das Reaktionsprodukt eine schwarzbraune Flüssigkeit, die nach dem Erkalten je nach der Menge des nicht in Reaktion getretenen Benzaldehyds ölig oder halbfest erscheint. Nicht umgesetzten Aldehyd entfernt man nun durch Ausziehen mit heißem Alkohol, dann zieht man das eigentliche Reaktionsprodukt mit alkoholischer Salzsäure aus, die das Kaliumbisulfat ungelöst läßt. Aus der alkoholischen Salzsäure schied sich ein Chlorhydrat nicht aus, gibt man jedoch Natronlauge zu, so erhält man die Base selbst, die aus Eisessig in Form gelber, würfelförmiger Krystalle vom Schmp. 217° erhalten wird. In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

0,1124 g gaben 0,2481 g CO_2 und 0,0412 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,00	60,20 %
H	3,75	4,10 „

$\beta(p)$ -Chlorbenzolsulfon- α -benzal- α -methoxychinaldin, $C_{24}H_{18}NSO_3Cl$. Die Bereitung und Aufarbeitung geschah der Bromverbindung analog. Das den überschüssigen Benzaldehyd noch aufweisende Reaktionsprodukt bildete eine dunkle ölige Flüssigkeit, die vom Aldehyd durch Ausziehen mit Alkohol, vom Kaliumbisulfat durch Ausziehen mit alkoholischer Salzsäure getrennt wurde. Die aus der alkoholisch salzsauren Lösung mit Natronlauge frei gemachte Base gab aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol dunkelgelbe vierkantige, an

den Ecken zugespitzte Stäbchen, die bei 210° schmolzen und in warmem Alkohol schwer löslich sind.

0,1024 g gaben 0,0332 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,14	8,02 %

β (o)-Anisosulfon- α -benzal-o-methoxychinaldin, $C_{25}H_{21}NSO_4$, aus β (o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin und Benzaldehyd analog den vorgenannten Verbindungen bereitet, bildet die Base, aus Eisessig kristallisiert, hellgelbe, annähernd quadratische Blättchen vom Schmp. 215°, die in Alkohol sehr schwer löslich sind.

0,1135 g gaben 0,2892 g CO₂ und 0,0496 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,61	69,49 %
H	4,87	4,89 „

β (o)-Phenetolsulfon- α -benzal-o-methoxychinaldin, $C_{26}H_{23}NSO_4$, auch hier war Darstellung und Verarbeitung des Reaktionsproduktes den früheren Verbindungen analog. Hellgelbe dünne Blättchen, aus Eisessig, Schmp. 252°, in heißem Alkohol schwer löslich.

0,0992 g gaben 0,2537 g CO₂ und 0,0488 g H₂O.

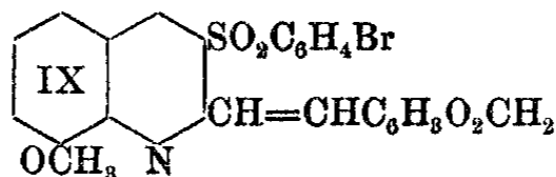
	Berechnet:	Gefunden:
C	70,11	69,75 %
H	5,17	5,50 „

Die Reduktionsversuche der vier beschriebenen β -Arylsulfon- α -benzal-o-methoxychinaldine wurden in derselben Weise wie bei den Arylsulfon-o-methoxychinaldinen beschrieben, durchgeführt. Die Reduktion erforderte hingegen mehr Zeit, anfangs bleibt ein großer Teil des Ausgangsmaterials ungelöst, geht erst allmählich in Lösung, dieser eine intensiv gelbe Farbe erteilend. Bis zur Entfärbung solcher Lösungen war meist 3—4 stündiges Erhitzen erforderlich. Die aus saurer Lösung während der Reduktion mit Wasserdampf abgeblasenen Thiophenolderivate wurden wieder nach Überführung in die entsprechenden Disulfide quantitativ bestimmt. Hierbei wurden 78,6% p-Bromphenyldisulfid (Schmp. 93,5°), 71,4% p-Chlorphenyldisulfid (Schmp. 71°), 82,3% o-Methoxyphenyldisulfid (Schmp. 119—120°) und 75,5% o-Äthoxyphenyldisulfid (Schmp.

89—90°) ermittelt. Im Vergleich zu den früher angestellten Reduktionsversuchen bot die Abspaltung der β -ständigen RSO_2 -Gruppe kein neues Moment, unerwartete Schwierigkeiten hingegen der Nachweis des zweiten Spaltungsstückes, in dem ein hydriertes Stilbazol vorliegen mußte. Weder durch Wasserdampfdestillation noch durch Ausschütteln mit Äther oder Chloroform konnte dem alkalisch gemachten Destillationsrückstande das gewünschte Produkt entzogen werden. Versuche, nach dem Abtreiben des Thiophenolderivats durch Entzinnen mit H_2S zu dem Chlorhydrat des gewünschten Stilbazolins zu kommen, waren gleichfalls ohne Erfolg, ebenso Versuche, dem reichlich ausgefallenen SnS durch irgendein Lösungsmittel das vielleicht durch Adsorption aufgenommene Stilbazolin zu entziehen. Da lediglich an der Unkenntnis der Eigenschaften dieses Stilbazolins dessen Isolierung scheiterte, so ist der Versuch gemacht worden, diese Verbindung synthetisch aufzubauen, um so ihre Eigenschaften kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde *o*-Methoxychinaldin mit Benzaldehyd kondensiert und das entstandene Stilbazol der Reduktion unterworfen. Mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff gelang es 2 H-Atome an der C-Brücke, die eine doppelte Bindung aufweist, anzulagern, als wir aber dasselbe Stilbazol mit Zinn und Salzsäure so lange erhitzen, bis die anfangs intensiv gelbgefärbte Lösung völlig entfärbt war, da begegneten wir bei Aufarbeitung denselben Schwierigkeiten, wie wir sie vorher geschildert. Das mit Palladiumtierkohle erhaltene Reduktionsprodukt war eine bei 64° schmelzende Base, was aber die im Pyridinkern noch hydrierte Base für Eigenschaften besitzt, haben wir nicht feststellen können, zumal bei einer Wiederholung der Kondensation des *o*-Methoxychinaldins mit Benzaldehyd wir nicht das erwartete Stilbazol, sondern ein Gemenge desselben mit dem Alkin erhielten. Letzteres konnten wir zwar isolieren, doch war es wohl für eine Reduktion am Pyridinkern, nicht aber an der C-Brücke brauchbar; erfüllte also seinen Zweck nicht.

In der Hoffnung, bei den Piperonalkondensationsprodukten günstigere Verhältnisse bei der Reduktion anzutreffen, sind die nachstehenden Verbindungen bereitet, doch sind wir auch hier bei den Reduktionsversuchen nicht zu dem gewünschten Stilbazolin gelangt.

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-brombenzolsulfonchinaldins, $C_{25}H_{18}NSO_5Br$ (Formel IX). Werden 0,75 g β (p)-Brombenzolsulfon-o-methoxy-



chinaldin mit 0,5 g Piperonal und 0,5 g Kaliumbisulfat in dem erwähnten Vakuumapparat unter dauerndem Minderdruck auf $160-170^\circ$ erhitzt, so löste sich nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen das Chinaldinderivat in dem geschmolzenen Piperonal, nach 70 Minuten war die Masse vollständig verflüssigt und braunschwarz gefärbt. Nach weiterem halbstündigen Erhitzen wurde der Versuch abgebrochen, das nach dem Erkalten erstarrte Produkt mit warmem Alkohol ausgezogen, um nicht in Reaktion getretenes Piperonal zu entfernen und das Reaktionsprodukt von dem noch beigemengten Kaliumbisulfat mittels alkoholischer Salzsäure getrennt. Aus der blutroten Lösung schied sich beim Erkalten ein blutrotes gelatinöses Produkt ab, in dem das Chlorhydrat der Stilbazolbase vorliegt. Digestion desselben mit Natronlauge gab das freie Stilbazol, das aus Eisessig in Form gelblicher, filziger, langer Nadeln vom Schmelzpunkt 219° erhalten wurde. In Wasser ist die Base praktisch unlöslich, in konzentrierter Salzsäure in der Wärme mit blutroter Farbe löslich.

0,1406 g gaben 0,2968 g CO_2 und 0,0427 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,25	57,50 %
H	3,44	3,40 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-chlorbenzolsulfonchinaldins, $C_{25}H_{18}NSO_5Cl$, aus Piperonal und β (p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldin bei 3 stündiger Reaktionszeit bei $160-170^\circ$ und stärkster Evakuierung bereitet und analog der Bromverbindung verarbeitet. Das mittels alkoholischer Salzsäure bereitete Chlorhydrat bildet eine blutrote gelatinöse Masse, die beim Erwärmen mit Natronlauge das gelbe Stilbazol gibt; das aus Eisessig in filzigen, langen gelblichen Nadeln vom Schmp. 228° erhalten wird. In Salz-

säure ist die Base in der Hitze mit blutroter Farbe löslich, in heißem Alkohol ist sie schwer löslich.

0,1168 g gaben 0,2679 g CO₂ und 0,0378 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,56	62,55 %
H	3,75	3,63 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (o)-anisolsulfonchinaldins, C₂₆H₂₁NSO₆, bei 170° und 3 stündigem Erhitzen aus Piperonal, β (o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin und Kaliumbisulfat in der üblichen Weise bereitet und aufgearbeitet. Aus der blutroten, alkoholisch salzsauren Lösung schied sich das Chlorhydrat in schönen glänzenden blutroten Prismen ab. Die mit warmer Natronlauge aus dem Chlorhydrat gewonnene, freie, gelbgefärbte Base liefert aus Eisessig gelbe tetragonale Stäbchen vom Schmp. 224°.

0,1242 g gaben 0,2996 g CO₂ und 0,0531 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,64	65,80 %
H	4,41	4,78 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (o)-phenetolsulfonchinaldins, C₂₇H₂₃NSO₆, die Reaktion zwischen Piperonal und β (o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin ging noch rascher vonstatten als in den vorhergehenden Fällen, der Versuch wurde nach 2 Stunden bereits unterbrochen. Piperonal und Kaliumbisulfat wurden in üblicher Weise beseitigt. Aus dem alkoholisch salzsauren Auszug schied sich das Chlorhydrat erst nach längerem Stehen in roten Prismen ab. Digestion dieses Salzes mit Natronlauge gab ein rötlichbraunes Produkt, das aus Eisessig in gleichgefärbten tetragonalen Stäbchen vom Schmp. 217° erhalten wurde. Außer der Elementaranalyse der freien Base, die für den C-Gehalt einen ausreichenden, aber nicht sehr exakten Wert gab, wurde die Verbindung noch durch die Analyse des Chlorhydrats, C₂₇H₂₃NSO₆·HCl charakterisiert.

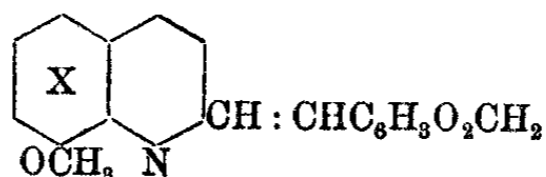
0,3088 g gaben 0,0852 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	6,94	7,02 %

Die Reduktion der vier beschriebenen Piperonalkondensationsprodukte geschah in der schon geschilderten Weise. In

der Hitze sind diese in konzentrierter Salzsäure mit blutroter Farbe leicht löslich und diese Lösungen werden bereits nach halbstündiger Einwirkung des Zinns entfärbt. Die Destillation der sauren Reduktionsflüssigkeit mit Wasserdampf gab nach Oxydation der Thiophenolderivate 82,5% p-Bromphenyldisulfid (Schmp. 93,5°), 81,3% p-Chlorphenyldisulfid (Schmp. 71°), 70,2% o-Methoxyphenylsulfid (Schmp. 119—120°) und 79,6% o-Methoxyphenyldisulfid (Schmp. 89—90°). Wiewohl zur Ermittlung des hydrierten Stilbazolrestes die sauren Destillationsrückstände von allen vier Versuchsreihen zusammen verarbeitet wurden, ist es weder gelungen nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf einen flüchtigen Bestandteil abzublasen, noch der alkalischen Flüssigkeit mit Äther oder Chloroform einen basischen Bestandteil zu entziehen. Auch nach dem Entzinnen der sauren Reduktionsflüssigkeit konnte aus dem eingeeengten Filtrat kein Chlorhydrat isoliert werden und dem gesammelten Schwefelzinn ließ sich kein organisches Produkt entziehen. Es ist deshalb auch hier der Versuch unternommen, das hydrierte Stilbazol synthetisch aufzubauen, um dessen Eigenschaften näher kennen und verwerten zu lernen. Zu diesem Zwecke sind die nachstehenden Verbindungen bereitet.

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{15}NO_3$ (Formel X). Diese Verbindung wurde



analog den schon beschriebenen Piperonalverbindungen aus Piperonal und dem nach O. Doebner und W. v. Miller (a. a. O.) dargestellten o-Methoxychinaldin bereitet. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit heißem Wasser digeriert, dann mit Alkohol schwach erwärmt und der Rückstand schließlich in heißer konzentrierter Salzsäure gelöst. Aus dem salzsauren Filtrate schied sich das Chlorhydrat in orangeroten filzigen Nadeln aus. Beim Digerieren dieses Salzes mit Natronlauge in der Wärme resultierte die freie gelbgefärbte Base, die nach dem Lösen in Eisessig und Zusatz der etwa doppelten Menge heißen Alkohols in hellgelben, bei 205° schmelzenden Nadeln

sich abschied, in Eisessig leicht, in Alkohol schwer und in Wasser nicht löslich ist.

0,1250 g gaben 0,3428 g CO₂ und 0,0560 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,75	74,80 %
H	4,92	5,02 „

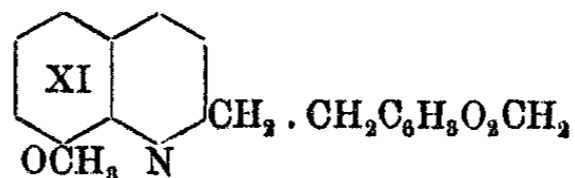
Platinsalz (C₁₉H₁₅NO₃)₂H₂PtCl₆, entsteht, wenn man zur heißen Lösung des Chlorhydrats in einem Gemisch von wenig Salzsäure und viel Alkohol Platinchlorid hinzufügt. Es bildet orangerote, drusenförmig zusammengelagerte Stäbchen.

0,1198 g gaben 0,0228 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,14	19,03 %

Um die freie Base zu reduzieren, wurde die intensiv orangegefärbte salzsaure Lösung mit Zinn 6 Stunden lang erhitzt; eine Entfärbung hatte bereits schon nach 1 stündigem Erhitzen stattgefunden. Als wir nun aus dieser Reduktionsflüssigkeit das Stilbazolin isolieren wollten, sind alle unsere Bemühungen ebenso gescheitert wie bei den früher schon geschilderten analogen Versuchen. Während die Isolierung des Reduktionsproduktes in der zinnhaltigen oder entzinneten Reduktionsflüssigkeit gänzlich fehlschlug, ist es uns andererseits gelungen, eine Dihydroverbindung fast quantitativ zu gewinnen.

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzyl-o-methoxychinaldins, C₁₉H₁₇NO₃ (Formel XI), dieses Produkt ließ sich



in fast quantitativer Ausbeute aus dem Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxychinaldins gewinnen, wenn man diesen in Eisessiglösung mit Palladiumtierkohle unter Einleiten von Wasserstoff schüttelt. Schon nach etwa 4 Stunden war die ursprünglich intensiv orangerote Farbe der Lösung verschwunden und die Lösung zeigte nur noch einen schwach grünlichen Schimmer, der auch bei weiterem eintägigen Schütteln nicht verschwand. Filtriert man nun die Tierkohle ab und engt das Filtrat stark ein, so ruft Natronlauge einen Nieder-

schlag hervor. Nimmt man diesen mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und läßt das ätherische Filtrat verdunsten, so gelangt man zu weißen glänzenden Nadeln vom Schmp. 109°. Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure mit grünlichgelber Farbe, diese Lösung gab mit Platinchlorid zunächst ein gelbes amorphes Platindoppelsalz $(C_{19}H_{17}NO_3)_2H_2PtCl_6$, das aus alkoholischer Salzsäure in gelben Prismen erhalten wurde.

0,0678 g gaben 0,0129 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,06	19,03 %

Als diese Dihydroverbindung zwecks weiterer Hydrierung mit Zinn und Salzsäure erhitzt wurde, sind wir bei Aufarbeitung des Reaktionsprodukts auf die gleichen Schwierigkeiten gestoßen wie bei den schon erwähnten anderen Hydrierungsversuchen.

Versuche, die β -Arylsulfon-o-methoxychinaldine mit Phthalsäureanhydrid zu Phthalophenonen zu kondensieren, hatten keinen Erfolg. Es wurde zunächst im offenen Rohr, dann im Vakuumapparate mit den verschiedensten wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, Kaliumbisulfat, Phosphorsäureanhydrid) verschieden lang, schließlich 3 Tage lang erhitzt, doch wurde immer das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg

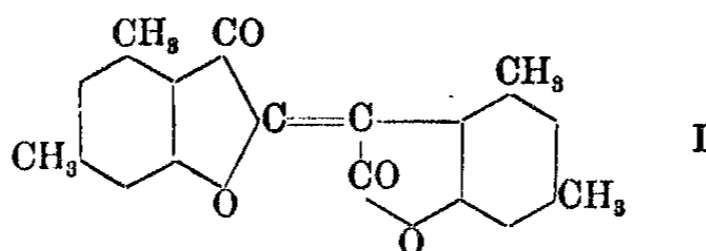
183. Zur Kondensation von Cumarandionen mit
Cumaranon

Von

R. Stollé und H. Stamm

(Eingegangen am 23. August 1926)

R. Stollé und E. Knebel¹⁾ haben bei der Kondensation von Dimethyl-4,6-cumarandion mit Dimethyl-4,6-cumaranon in siedendem Eisessig unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure ein Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung zwar auf Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin annähernd stimmte, dessen Farblosigkeit aber nicht den bei anderen Oxindirubinen von K. Fries und J. Fonk²⁾ gemachten Erfahrungen entsprach. Dazu hat später K. Fries³⁾ aus Dimethyl-4,6-cumaranon und Dimethyl-4,6-cumarandion in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure einen deutlich farbigen Körper gewonnen, der offenbar Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (I) ist.



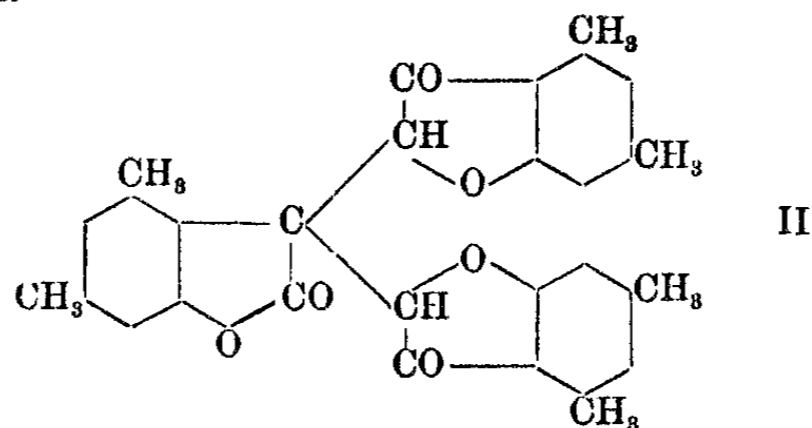
Die seinerzeit in Aussicht gestellte Nachprüfung hat nun ergeben, daß in dem von R. Stollé und E. Knebel dargestellten Körper das Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon mit einem Molekül Dimethyl-4,6-

¹⁾ Ber. 54, 1218 (1921).

²⁾ Ber. 41, 4292 (1908).

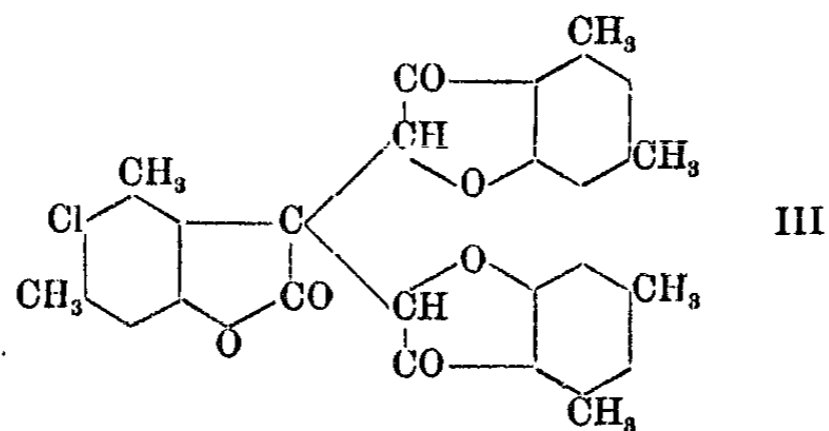
³⁾ Ann. Chem. 442, 269 (1925).

cumarandion vorliegt¹⁾, dessen C- und H-Werte sich von denen des Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubins nur um 0,3 bzw. 0,4% unterscheiden.

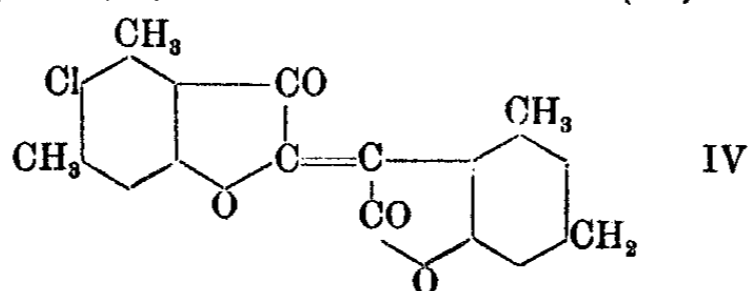


Der Beweis für die vorstehend angegebene Konstitution (II) wurde einmal durch die unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure vor sich gehende Spaltung in ein Molekül Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin und ein Molekül Dimethyl-4,6-cumaranon, dann auch durch den Aufbau aus diesen beiden Spaltungsstücken in Eisessig-Salzsäure bei Siedehitze erbracht.

Ein Molekül Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion kondensiert sich unter den von R. Stollé und E. Knebel angewandten Bedingungen mit zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon zu

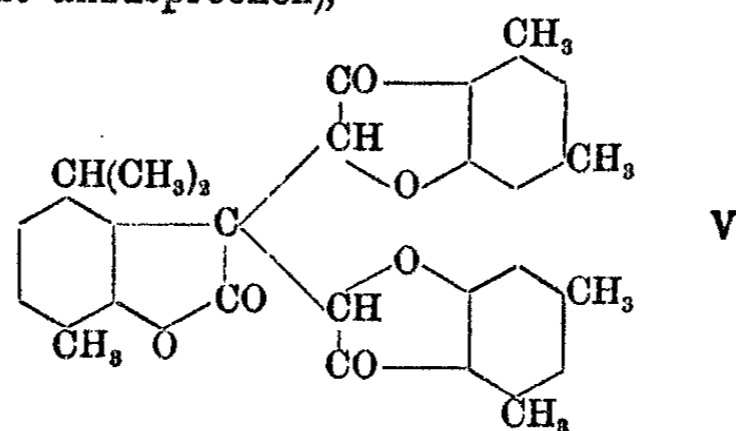


welches dann bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure entsprechend ein Molekül Dimethyl-4,6-cumaranon unter Bildung von Tetramethyl-4,6,4',6'-chlor-5-oxindirubin (IV) abspaltet.



¹⁾ Dasselbe entspricht dem Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Phenyloxindol mit einem Molekül Phenylistatin; dies. Journ. [2] 105, 139 (1922).

Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion und Dimethyl-4,6-cumaranon liefern, mit Eisessig-Salzsäure kondensiert, ein gleicherweise farbloses Kondensationsprodukt¹⁾ (nun als nach Formel V gebaut anzusprechen),



das unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure einen in citronengelben Blättchen krystallisierenden Körper²⁾ liefert.

Versuche

Kondensationsprodukt aus einem Molekül Dimethyl-4,6-cumarandion mit zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon (II)

5,3 g (30 MM) Dimethyl-4,6-cumarandion und 9,6 g (60 MM) Dimethyl-4,6-cumaranon in 80 ccm Eisessig wurden nach Zusatz von etwa 1½ ccm konzentrierter Salzsäure 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die sich schon während des Erhitzens und weiter beim Erkalten aus der tiefrot gefärbten Lösung abscheidenden Blättchen (Ausbeute 11,3 g = 25 MM) wurden abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die unscharf bei 245° unter vorherigem Sintern und Dunkelbraunrotfärbung schmelzen.

I.	0,1589 g	gaben	0,4356 g	CO ₂	und	0,0781 g	H ₂ O.
II.	0,1300 g	„	0,3561 g	CO ₂	„	0,0626 g	H ₂ O.
		Berechnet für			Gefunden:		
		C ₃₀ H ₂₆ O ₆ :			I.	II.	
	C	74,66			74,77	74,71 %	
	H	5,44			5,50	5,39 „	

¹⁾ M. Ziegler, „Über einige Cumarandione“. Inaug.-Diss. 1923, Heidelberg.

²⁾ Derselbe schmilzt bei 206° und dürfte Isopropyl-4-trimethyl-7,4',6'-oxindirubin darstellen.

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Eisessig, leichter in heißem Xylol, leicht in Chloroform löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Kondensationsprodukt mit tief violetter Farbe unter Abspaltung von Dimethyl-4,6-cumaranon und Bildung von Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin.

Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (I).

10 g des Kondensationsproduktes aus einem Molekül Dimethyl-4,6-cumarandion und zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon wurden mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure etwa 5 Stunden geschüttelt. Nach 12 stündigem Stehen wurde die tief violett-rotgefärbte Lösung in Eiswasser gegossen; die sich abscheidenden gelben Flocken wurden durch Centrifugieren und Absaugen abgetrennt und mit Wasserdampf behandelt, wobei das abgespaltene Dimethyl-4,6-cumaranon überging. Das nicht flüchtige Oxindirubin wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Orangefarbene Blättchen, die bei etwa 200° unter vorhergehendem Sintern schmelzen.

I. 0,2172 g gaben 0,5975 g CO₂ und 0,1024 g H₂O.
 II. 0,1640 g „ 0,4494 g CO₂ „ 0,0732 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₂₀ H ₁₈ O ₄ :	I.	II.
C	74,96	75,03	74,74 %
H	5,05	5,29	5,06 „

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in Alkohol, leicht in heißem, schwerer in kaltem Eisessig, leicht in Chloroform löslich.

Bei dieser Art der Darstellung des Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubins wurden neben den orangefarbenen Blättchen gelbe Nadeln, wie sie K. Fries¹⁾ beschreibt, nicht beobachtet.

Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin liefert, in Eisessiglösung mit Zinkstaub erhitzt, ein bei 184° schmelzendes, aus Eisessig oder Alkohol in farblosen Blättchen krystallisierendes Reduktionsprodukt, das nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol löslich ist. Die Eisessiglösung färbt sich beim Erwärmen mit verdünnter

¹⁾ Ann. Chem. 442, 269 (1925).

Salpetersäure gelb, die alkoholische Lösung auf Zusatz von Natronlauge braunrot. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbte sich auf Zusatz von Salpetersäure rot, ohne jedoch die tiefviolettrote Farbe einer in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Probe von Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin anzunehmen.

Kondensationsprodukt aus einem Molekül Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion mit zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon (III).

Da die C- und H-Werte der Oxindirubine und der entsprechenden durch Kondensation von einem Molekül Cumarandion und zwei Molekülen Cumaranon erhaltenen Produkte wenig voneinander abweichen, wurde ein halogenhaltiges Cumarandion mit einem halogenfreien Cumaranon zusammengebracht, wobei der Halogengehalt der entstehenden Körper sehr starke Unterschiede zeigen mußte, je nachdem ob auf ein Molekül des Cumarandions ein oder zwei Moleküle des Cumaranons in Reaktion getreten waren.

3 g (15 MM) Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion und 4,8 g (30 MM) Dimethyl-4,6-cumaranon¹⁾ (dieses wurde gewählt, da leicht zugänglich) in 15 ccm Eisessig wurden nach Zusatz von 1 ccm konzentrierter Salzsäure etwa 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die sich schon während des Kochens und vollständiger beim Erkalten aus der dunkelrotgefärbten Lösung abscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit etwa 30 ccm Eisessig ausgekocht und aus Xylol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 270°.

0,1986 g gaben 0,0541 g AgCl.

Berechnet für C ₃₀ H ₂₅ O ₆ Cl:	Gefunden:
Cl 6,86	6,74 %

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, schwer in heißem Eisessig, mäßig in der Hitze in Xylol, leicht in Chloroform löslich. Die schmutzigrotgefärbte Lösung in konzentrierter Schwefelsäure scheidet beim Eingießen in Wasser gelbe Flocken ab.

¹⁾ Ber. 49, 816 (1916).

Chlor-5-tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (IV).

5,2 g (10 MM) des feingepulverten Kondensationsproduktes (III) aus einem Molekül Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion und zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon wurden mit 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10 Stunden geschüttelt. Die dunkelrotgefärbte Lösung schied beim Eingießen in Eiswasser gelbe Flocken ab, die abgesaugt, mit Wasserdampf von abgespaltenem Dimethyl-4,6-cumaranon befreit und (Rückstand 3,1 g = 9 MM) aus Eisessig umkrystallisiert, goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 218° (bei vorhergehendem Sintern) darstellten.

0,1066 g gaben 0,042 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4Cl$:		Gefunden:
Cl	10,10	9,77 %

Kaum in Wasser und Äther, mäßig in heißem Alkohol (aus dieser Lösung fallen feine Nadelchen aus) und heißem Eisessig, leicht in Chloroform, mit tieferer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

Kondensationsprodukt von einem Molekül Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion mit zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon (V).

Die Lösung von 2 g (10 MM) Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion und 3,2 g (20 MM) Dimethyl-4,6-cumaranon in 10 ccm Eisessig und $\frac{1}{2}$ ccm konzentrierter Salzsäure wurde 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die erkaltete dunkelgefärbte Lösung schied auf Zusatz von Alkohol dunkelgefärbte Krystalle (2,6 g = 5 MM) ab, die aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden.

Farblose Blättchen, die bei 232° unter vorhergehendem Sintern und unter Dunkelfärbung schmelzen. Sie erwiesen sich als mit dem von M. Ziegler¹⁾ aus gleichmolekularen Mengen von Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion und Dimethyl-4,6-cumaranon erhaltenen Produkt identisch.

0,1144 g gaben 0,3175 g CO_2 und 0,0598 g H_2O .¹⁾

Berechnet für $C_{32}H_{30}O_6$:		Gefunden:
C	75,26	75,86 %
H	5,93	5,74 „

¹⁾ „Über einige Cumarandione“, Inaug.-Diss. 1923, Heidelberg.

Löst sich in Äther, Aceton und Benzol, mäßig in heißem Alkohol und Eisessig, mit tiefroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Alkali zunächst grün, dann blau.

Isopropyl-4-trimethyl-7,4',6'-oxindirubin.

5,1 g vorstehend beschriebenen Kondensationsproduktes (V) wurden mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden geschüttelt. Die dunkelrotgefärbte Lösung wurde in Eiswasser gegossen; die ausfallenden gelben Flocken wurden abcentrifugiert und mit Wasserdampf behandelt, wobei sich dieselben dunkelgrün färbten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin, dann aus Eisessig, wurden gelbe glänzende Blättchen (etwa 1 g) gewonnen, die bei vorhergehendem Sintern bei 206° unter Tiefrotfärbung schmelzen.¹⁾ Kaum in Wasser, wenig in Äther, mäßig in der Hitze in Alkohol, mit violett-roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

¹⁾ Die Untersuchung mußte wegen Erkrankung des einen von uns (H. Stamm) unterbrochen werden, so daß die Analyse noch aussteht.

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Braunschweig

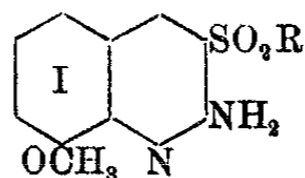
Über das Verhalten
von α -substituierten β -Arylsulfon- α -methoxychinolinen
gegen naszierenden Wasserstoff

Von

J. Tröger und Fr. Krückeberg

(Eingegangen am 17. August 1926)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es festzustellen, wie die verschiedenen bei α -Methoxy- β -arylsulfonchinolinen in α -Stellung sich befindenden Substituenten sich verhalten, wenn man diese Verbindungen einer kräftigen Reduktion in saurer Lösung unterwirft. Als solche Substituenten sind im Anschluß an frühere Versuchsreihen NH_2 , OH , Cl , SH und NHC_6H_5 gewählt. Als Ausgangspunkt dienten die α -Methoxy- α -amido- β -arylsulfonchinoline (Formel I), deren Darstellung von J. Tröger



u. H. Fromm¹⁾ durch Kondensation von 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd und Arylsulfonacetonitrilen erreicht wurde. Ganz analog, wie es von J. Tröger und P. Köppen-Kastrop²⁾ am α -Amidobenzaldehyd und Arylsulfonacetonitrilen erkannt und einwandfrei bewiesen, vollzieht sich der Chinolinringschluß in der Weise, daß die beiden H-Atome der NH_2 -Gruppe des Amidoaldehydes an das N-Atom des Nitrils wandern und Veranlassung zur Entstehung der α -ständigen Amidogruppe geben. In diesen α -Amidochinolinderivaten muß man analog wie bei den Carbostrylen eine tautomere Struktur annehmen, d. h. statt des tertiären N eine NH-Gruppe und statt der α -ständigen NH_2 eine Imidogruppe. Da diese α -Methoxy- α -amido- β -aryl-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 111, 217 (1925).

²⁾ Daselbst [2] 104, 335 (1922).

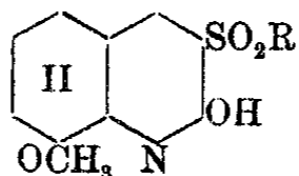
sulfonchinoline seinerzeit nicht näher untersucht sind, so haben wir an diesen Körpern die Frage nach der Salzbildung, die Möglichkeit der Bildung von Jodalkylaten und schließlich die reduzierende Spaltung der Basen untersucht. Jodalkylate vermögen sie nicht zu bilden, wiewohl dies bei den α -Amido- β -arylsulfonchinolinen möglich ist. In einer ganz neuerdings erst erschienenen Arbeit von O. Magidson und Menschikoff¹⁾ ist gezeigt, daß sowohl α -Amino- als auch α, α_1 -Diaminopyridin zur Jodalkylatbildung nicht fähig ist, während Pyridin Jodalkylate zu bilden vermag. Genannte Verfasser suchen diesen negativen Befund durch die tautomere Formel zu erklären, eine Erwägung, die auch wir bei unseren Verbindungen gemacht haben, mit der aber die Jodalkylatbildung der α -Amido- β -arylsulfonchinoline im Widerspruch steht. Daß tatsächlich im α -Aminopyridin die tautomere Struktur anzunehmen ist, wird gleichfalls durch eine neuere Arbeit bewiesen. Es ist nämlich L. Schmid und Bangler²⁾ gelungen, die Anwesenheit zweier Imidogruppen im α -Aminopyridin dadurch zu beweisen, daß sie von genannter Verbindung durch Einwirkung von ω -Bromacetophenon zu einem Phenylpyrimidazol gelangten. Der negative Ausfall der Jodalkylatbildung bei den *o*-Methoxy- α -amido- β -arylsulfonchinolinen ist aber entschieden nicht allein durch die tautomere Strukturformel zu erklären, dürfte vielmehr auf die *o*-ständige OCH₃-Gruppe zurückgeführt werden müssen, da diese Gruppe auch bei anderen Umsetzungen bei analogen Chinolinderivaten sich störend erwiesen hat. Zu dieser Unmöglichkeit der Jodalkylatbildung steht aber im überraschenden Gegensatz die leichte Salzbildung, die für Chlorhydrate, Nitrate und Sulfate bewiesen ist. In diesen Salzen handelt es sich um mehr oder weniger leicht hydrolytisch spaltbare Anlagerungsprodukte von einem Molekül einer ein- bzw. zweibasischen Säure an die Chinolinbase. Für die sauren Sulfate ist ihre eigenartige Darstellungsweise bemerkenswert, man löst die Base in konzentrierter Schwefelsäure und erhält dann durch nachträglichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das gut krystallisierende Sulfat, das zwar hydrolytisch leicht spaltbar,

¹⁾ Ber. 59, 1209 (1926).

²⁾ Ber. 59 1360 (1926).

dafür aber im Gegensatz zu den Chlorhydraten und Nitraten bedeutend hitzebeständiger ist. Die von J. Tröger und A. Ungar¹⁾ bei den α -Amido- β -arylsulfonchinolinen beobachtete, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure erfolgende Abspaltung der α -ständigen Amidogruppe und der β -ständigen RSO_2 -Gruppe unter Bildung von RSH , NH_3 und Py-Tetrahydrochinolin, fand ein Analogon in der reduzierenden Spaltung der *o*-Methoxy- α -amido- β -arylsulfonchinoline. Auch bei diesen Verbindungen werden α -ständiges NH_2 und β -ständiges RSO_2 abgespalten und wird gleichfalls nur der Pyridinkern hydriert, da, sofern der Benzolkern einen Substituenten enthält, eine gleichzeitige Hydrierung des letzteren nicht erfolgen kann, wie dies aus den Versuchsreihen von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiß²⁾ zu schließen ist.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure sind ferner die *o*-Methoxy- α -amido- β -arylsulfonchinoline in die bisher noch un-



bekanntem *o*-Methoxy- β -arylsulfoncarbostyrile (Formel II) übergeführt worden. Diese Verbindungen, gleichfalls der reduzierenden Spaltung unterworfen, gaben einerseits die aus den RSO_2 -Gruppen stammenden Thiophenolderivate, nicht aber das mit Wasserdampf flüchtige *o*-Methoxy-Py-tetrahydrochinolin, ein Beweis, daß das α -ständige OH nicht durch H ersetzt sein kann. Leider ist es uns nicht gelungen, ein hydriertes Carbostyrilderivat zu fassen, doch ist nach den Versuchen von J. Tröger und A. Ungar (a. a. O.) anzunehmen, daß das bei der reduzierenden Spaltung zunächst auftretende 2-Oxy-8-methoxychinolin kaum oder schwierig sich reduzieren läßt, da nach Literaturangaben schon Carbostyril gegen saure Reduktion sich indifferent erweist. Auch bei der elektrolytischen Reduktion nach Tafel³⁾ konnte nach den Versuchen von J. Tröger und A. Ungar (a. a. O.) das Carbostyril nicht hydriert werden und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 112. 243 (1925).

²⁾ Ber. 56, 1338 (1923).

³⁾ Ber. 33, 2209 (1900).

nur das Hydrocarbostyryl (Schmp. 163⁰) vermochten genannte Autoren bei ihren Versuchen in geringer Menge zu isolieren. Natriumamalgam, welches nach P. Friedländer und F. Müller¹⁾ allein das Carbostyryl zu Hydrocarbostyryl zu reduzieren vermag, ließ sich deshalb an Stelle von Zinn und Salzsäure nicht für unsere Reduktionsversuche verwenden, da nach J. Tröger und G. Pahle²⁾ mit diesem Reagens die Abspaltung des β -ständigen RSO_2 nicht gelingt. Sowohl bei den α -Amino-*o*-methoxy- β -arylsulfonchinolinen als auch bei den *o*-Methoxy- β -arylsulfoncarbostyrylen sind bei den Reduktionsversuchen die Mengen der auftretenden Thiophenolderivate dadurch quantitativ ermittelt worden, daß man diese mit Wasserdampf abbläst, in Alkali mit Jod zu den entsprechenden Disulfiden oxydiert und letztere zur Wägung bringt. Es wurden im ersteren Falle 74,8—79,2%, im zweiten Falle 75,2—80% der theoretischen Ausbeute erhalten. Weitere Reduktionsversuche erstreckten sich auf die aus den Carbostyrylderivaten bereiteten α -Chlor-*o*-methoxy- β -arylsulfonchinoline, die, wie zu erwarten war, neben dem Thiophenolderivat das Py-Tetrahydro-*o*-methoxychinolin ergaben. In den genannten Chlorverbindungen gelang es nicht, das Chlor durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz gegen SO_2R zu ersetzen. Selbst 8tägiges Erhitzen im Wasserbade und höheres Erhitzen im Ölbade vermochte diese Reaktion nicht herbeizuführen. Desgleichen mißlang ein Ersatz des Chlor gegen SR bei Einwirkung von Mercaptiden. Da nun nach J. Tröger und W. Meinecke³⁾ sowohl am α -Chlorchinolin als auch an den α -Chlor- β -arylsulfonchinolinen derartige Umsetzungen erzielt werden konnten, so hat es den Anschein, als wenn bei unseren Versuchen das *o*-ständige OCH_3 störend wirkt. Daß aber das α -ständige Chlor nicht ganz indifferent ist, lehren Umsetzungen mit Anilin und mit KSH, die zu Phenylaminoderivaten und zu Thiocarbostyrylderivaten führten. Reduktionsversuche mit diesen Verbindungen gaben neben den Thiophenolderivaten und Py-Tetrahydro-*o*-methoxychinolin einerseits Anilin, andererseits H_2S , ein Zeichen, daß in den Thiocarbostyrylderivaten die

¹⁾ Ber. 20, 2009 (1887).

²⁾ Dies. Journ. [2] 112, 221 (1925).

³⁾ Dasselbst [2] 106, 203 (1923).

SH-Gruppe viel lockerer sitzen muß als OH in den entsprechenden Carbostyriolen.

Experimenteller Teil

Die nachstehend berücksichtigten α -Amido- β -arylsulfon-o-methoxychinoline wurden nach J. Tröger und H. Fromm (a. a. O.) aus Arylsulfonacetonitrilen und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd bereitet. Die Darstellung der genannten Nitrile erfolgte aus Monochloracetonitril und sulfinsaurem Salz¹⁾, diejenige des genannten Aldehyds nach J. Tröger und E. Dunker.²⁾

α -Amido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin,
 $C_{16}H_{14}N_2SO_3$ (vergl. Formel I), aus Benzolsulfonacetonitril und 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd in kanariengelben, bei 243 bis 244° schmelzenden Nadeln erhalten.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2SO_3 \cdot HCl$. Versetzt man die Lösung der Base in heißer konzentrierter Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser und bringt die entstandene Fällung durch Erwärmen wieder in Lösung, so scheidet sich das Salz beim Erkalten der Lösung in gelblich weißen Nadeln aus. Zwecks Bestimmung der angelagerten Salzsäure digeriert man das Salz mit wäßrigem Ammoniak und fällt im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittels Silbernitrat.

0,0726 g gaben 0,0294 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,4	10,3 %.

Bei 105° war nur eine geringe Gewichtsabnahme bei dem trockenen Salze festzustellen, bei 120° betrug sie 9,12%.

Nitrat, $C_{16}H_{14}N_2SO_3 \cdot HNO_3$, aus der heißen Lösung der Base in konzentrierter Salpetersäure scheidet sich dieses Salz beim Erkalten der Lösung in langen, schwachgelben, filzigen Nadeln aus, die bei 105° einen Verlust von 6%, bei 120° einen solchen von 15,2% zeigten. Es ist bei dieser Temperatur fast alle angelagerte HNO_3 (Theorie 16,7%) abgespalten.

0,1003 g des lufttrockenen Salzes gaben 9,85 ccm N bei 21° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,14	11,43 %.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 71, 221 und 236 (1905).

²⁾ Dasselbst [2] 111, 207 (1925).

Saures Sulfat, $C_{16}H_{14}N_2SO_3 \cdot H_2SO_4$, aus der Lösung der Base in heißer konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in feinen, langen, gelblichweißen Nadeln gewonnen. Man darf nur wenig verdünnte Säure zufügen, da bei zu großer Verdünnung infolge hydrolytischer Spaltung sonst die freie Base zurückerhalten wird. Die angelagerte H_2SO_4 bestimmt man am besten in der ammoniakalischen Digestion des lufttrockenen Salzes. Bei 140° war das Salz noch beständig.

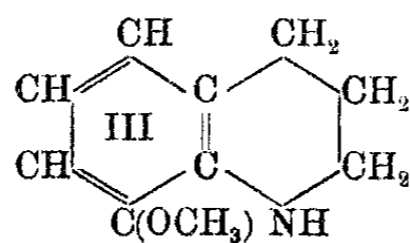
0,0835 g gaben 0,0477 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	23,79	24,01 %

Versuche zur Bereitung eines Jodmethyلاتes des α -Amido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolins scheiterten vollkommen, sowohl beim mehrtägigen Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Wasserbade als auch im Ölbade bei 180° . Bei Aufarbeitung des Rohrinhaltes konnte nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Ferner gelang es nicht, wie es bei den α -Amido- β -arylsulfonchinolinen möglich ist, in der NH_2 -Gruppe die beiden H-Atome durch Benzyl- bzw. Methylgruppen zu ersetzen, indem man Benzylchlorid bzw. Jodmethyl und Alkoholat einwirken läßt.

Die Reduktion des α -Amido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolins erfolgte in einer Lösung der Base in einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Salzsäure mit einem sehr reaktionsfähigen blattähnlichen Zinn. Man erhitzt das Gemisch im Kolben über freier Flamme und treibt durch gleichzeitig eingeleiteten Wasserdampf das sehr rasch sich bildende Thiophenol ab. Bei Anwendung von 0,25 g Base ist etwa nach 40 Minuten die Reduktion vollendet. Das Destillat (etwa 500 ccm) äthert man aus, entzieht der ätherischen Ausschüttelung mit NaOH das Thiophenol und oxydiert letzteres durch Eintragen von fein gepulvertem Jod in die alkalische Lösung desselben. Nach dem Verdünnen mit Wasser und mehrstündigem Stehen sammelt man das gebildete Phenyldisulfid (C_6H_5S)₂ im Glasgöschetiegel, trocknet es bis zur Gewichtskonstanz, wägt es und prüft am Schmp. $60-61^\circ$ das Disulfid auf seine Reinheit. Die Ausbeute an Disulfid

betrug 75,6% der Theorie. Neben dem Thiophenol wird als zweites Spaltungsprodukt bei der Reduktion das Tetrahydro-o-methoxychinolin (Formel III) erhalten, das man nach dem



Alkalisieren der Reduktionsflüssigkeit mit Wasserdampf als dickes Öl abblasen kann. Aufnahme des Öles in Äther und Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Lösung gibt das Chlorhydrat des Tetrahydro-o-methoxychinolins, $C_{10}H_{13}NO \cdot HCl$, weiße, dicke Prismen, die bei 220° unter Zersetzung schmolzen. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung die für hydrierte Chinolinderivate charakteristische Rotfärbung.

- I. 0,0996 g gaben 0,0716 g AgCl.
 II. 0,1034 g „ 6,2 ccm N bei 18° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl	17,76	17,78	— %
N	7,02	—	7,05 „

Benzoylverbindung des Tetrahydro-o-methoxychinolins, $C_{17}H_{17}NO_2 = (OCH_3)C_9H_9N \cdot COC_6H_5$. Diese aus dem vorgenannten Chlorhydrate beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid gewonnene Verbindung ist ein Beweis dafür, daß die Hydrierung im Pyridinkern erfolgt ist. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Benzoylverbindung in farblosen Prismen vom Schmp. 136° .

- I. 0,1010 g gaben 0,2822 g CO_2 und 0,0604 g H_2O .
 II. 0,0989 g „ 4,5 ccm N bei 20° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	76,36	76,2	— %
H	6,41	6,64	— „
N	5,24	—	5,3 „

Verseifen der Benzoylverbindung mit Salzsäure im Rohr bei 130° gab das Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin zurück, das nach dem Abblasen aus alkalischer Lösung in der schon be-

schriebenen Weise ins Chlorhydrat verwandelt und als solches identifiziert wurde. Daß die Reduktion nur am Pyridin- und nicht auch gleichzeitig am Benzolkern stattgefunden hatte, war, da der Benzolkern einen Substituenten enthält, zu erwarten, konnte aber einwandfrei bewiesen werden. Wäre nämlich die Reduktion auch am Benzolkern erfolgt, so hätte dieses Produkt, weil es nur N und kein NH im nicht hydrierten Pyridinkern enthält, keine Benzoylverbindung geben können und das alkalische Filtrat von der Benzoylierung hätte beim Abblasen mit Wasserdampf den im Benzolkern hydrierten Anteil des Chinolinderivates liefern müssen. Dieser Versuch aber fiel negativ aus, das Destillat war völlig klar und mit Äther konnte ihm nichts entzogen werden.

β -Benzolsulfon-o-methoxycarbostryl, $C_{16}H_{13}NSO_4$ (Formel II), zur Lösung des α -Amido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolins in wenig Eisessig gibt man etwas mehr als die berechnete Menge einer wäßrigen Natriumnitritlösung und erwärmt auf dem Wasserbade. Bereits nach halbstündigem Erhitzen erfolgte die Abscheidung eines gelblichweißen krystallinen Produktes, das zwecks Reinigung nach dem Sammeln nur mit Alkohol nachgewaschen zu werden braucht. Das Carbostryilderivat bildet gelblichweiße, lange, balkenförmige Prismen vom Schmp. 250° , ist in Salzsäure unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig etwas leichter löslich.

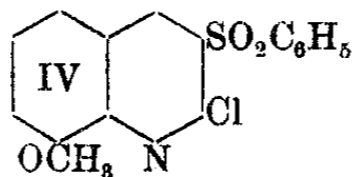
- I. 0,1108 g gaben 4,4 ccm N bei 20° und 754 mm.
 II. 0,1072 g „ 0,2387 g CO_2 und 0,0412 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	60,92	—	60,73 %
H	4,15	—	4,27 „
N	4,44	4,59	— „

Die Reduktion des β -Benzolsulfon-o-methoxycarbostryls; die infolge der Schwerlöslichkeit des Carbostryls in konzentrierter Salzsäure trotz wiederholten Zusatzes von rauchender Salzsäure lange Zeit in Anspruch nahm, gab aus saurer Lösung ein Destillat, in dem in der schon geschilderten Weise 75,2% Thiophenol als Phenyldisulfid nachgewiesen werden konnten. Das zweite Spaltungsprodukt, in dem es sich entweder um ein 2-Oxy-8-methoxychinolin oder

ein Hydrierungsprodukt dieser Verbindung handeln mußte, konnte nicht gefaßt werden, weder durch Wasserdampfdestillation noch durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit mit Äther bzw. Chloroform, noch durch Abdampfen der entzinnten Lösung. Bei einem anderen Reduktionsversuche, bei dem das in Eisessig gelöste Carbestyriderivat mit Zinkstaub nach Zusatz von Salzsäure reduziert wurde, vollzog sich die Reduktion schneller, doch auch in dieser Versuchsreihe wollte in keiner Weise es gelingen, das zweite Spaltungsstück nachzuweisen, selbst eine Ätherextraktion des getrockneten Zinkhydroxydniederschlags, der nach dem Alkalisieren der sauren Reduktionsflüssigkeit resultierte, im Soxhletapparate führte nicht zum Ziele. Soviel lehren aber immerhin diese negativ verlaufenen Versuche, daß die α -ständige OH-Gruppe bei der Reduktion intakt geblieben sein muß, denn wäre sie analog wie es bei SH möglich ist, abgespalten worden, dann hätte ein Tetrahydro-o-methoxychinolin resultieren müssen und dies wäre aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf flüchtig gewesen.

α -Chlor- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin,
 $C_{16}H_{12}NSO_3Cl$ (Formel IV), entsteht aus dem β -Benzolsulfon-



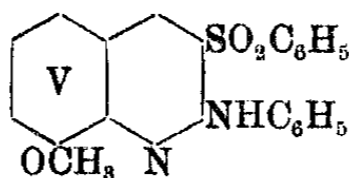
o-methoxycarbestyryl, wenn man dieses mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_5 und wenig $POCl_3$ im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbad auf 150° erhitzt. Unter lebhafter HCl-Entwicklung erfolgte nach etwa 2 Stunden vollkommene Verflüssigung des Reaktionsproduktes. Man beseitigt nunmehr das Steigrohr und verjagt durch weiteres Erhitzen das gebildete $POCl_3$, wobei man schließlich zu einer festen, zunächst geschmolzenen Masse gelangt, die man nach dem Erkalten mit wenig Wasser digeriert. Das Produkt wurde hierbei anfangs klebrig, allmählich aber wieder fest. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen stark, lichtbrechenden rhombischen Blättchen, die bei 195° schmelzen, in Alkohol schwer, in Eisessig hingegen leicht löslich sind.

0,1102 g gaben 0,2320 g CO₂, 0,0377 g H₂O und 0,0469 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,54	57,41 %
H	3,62	3,8 „
Cl	10,62	10,52 „

Die Reduktion des α -Chlor- β -benzolsulfon-o-methoxychinolins, in wenig Eisessig gelöst, mit Zinn und Salzsäure gab beim Abblasen mit Wasserdampf das Thiophenol, das in bekannter Weise als Phenyldisulfid (Schmp. 60—61°) identifiziert wurde. Der Destillationsrückstand gab dann nach dem Alkalisieren das mit Wasserdampf flüchtige Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin, dessen krystallinisches Chlorhydrat den Schmp. 220° zeigte.

α -Phenylamido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin, C₂₂H₁₈N₂SO₃ (Formel V), wird aus dem α -Chlor- β -benzol-



sulfon-o-methoxychinolin erhalten, wenn man dieses mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin und wenig Alkohol im Rohr etwa 5 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten bildet der Rohrinhalt eine citronengelbe krystallinische Masse, die, scharf abgesaugt, sich als chlorfrei erwies. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Produkt feine gelbe Nadeln vom Schmp. 185°, die in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

I. 0,1201 g gaben 0,2969 g CO₂ und 0,0519 g H₂O.

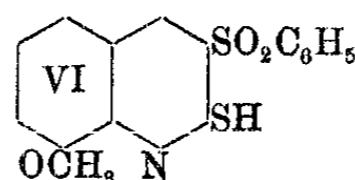
II. 0,1005 g „ 6,4 ccm N bei 23° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	67,65	67,41	— %
H	4,64	4,8	— „
N	7,18	—	7,31 „

Die Reduktion des α -Phenylamido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolins, die in der üblichen Weise ausgeführt wurde, gab als Destillat aus saurer Lösung das Thiophenol, aus alkalischer Lösung ein Gemisch von Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin und Anilin, die beide als milchig öliges Destillat übergingen. Während der Nachweis des Tetrahydro-o-meth-

oxychinolins mit Eisenchlorid eine starke Reaktion gab, mißlang uns anfangs der Nachweis des Anilins mittels Chlorkalklösung. Es gelingt jedoch auch dieser Nachweis sehr gut, wenn man nicht so lange mit Wasserdampf abbläst, bis man ein klares Destillat erhält, sondern, wenn man die ersten öligen Anteile des Destillates zu dieser Prüfung verwendet. In diesem milchig trüben Destillat gelingt der Nachweis beider Basen sehr gut nebeneinander.

β -Benzolsulfon-o-methoxythiocarbostyryl, $C_{16}H_{13}NS_2O_3$ (Formel VI), entsteht, wenn man α -Chlor- β -benzol-



sulfon-o-methoxychinolin mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen KSH-Lösung im Rohr 5 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Der nach dem Erkalten eine feste gelbe Masse bildende Rohrinhalt wurde mit Wasser gut ausgewaschen, bis er chlorfrei war, und dann aus Alkohol krystallisiert. Man gewinnt so lange, feine gelbe Nadeln vom Schmp. 183° , die in Alkohol ziemlich schwer, in wäßrigem Alkali ebenfalls wenig, in alkoholischem Kali und Eisessig aber leicht löslich sind.

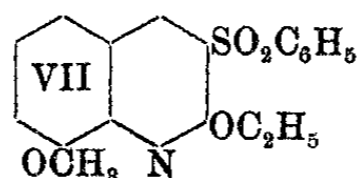
0,1104 g gaben 0,2335 g CO_2 , 0,0407 g H_2O und 0,1544 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,96	57,68 %
H	3,95	4,09 „
S	19,36	19,2 „

Die Reduktion des β -Benzolsulfon-o-methoxythiocarbostyryls geschah mit Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise. Aus der sauren Reduktionsflüssigkeit wurde das Thiophenol, aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstand das Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin mit Wasserdampf abgeblasen. Mittels der Eisenchloridreaktion und durch den Schmp. 220° des Chlorhydrats konnte die Base identifiziert werden. Es war somit die α -ständige SH-Gruppe als H_2S abgespalten und letzterer mit dem gleichzeitig gebildeten Thiophenol aus saurer Lösung übergetrieben worden.

In dem α -Chlor- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin das Chloratom durch SO_2R oder SR zu ersetzen, gelang nicht, wiewohl

doch analoge Chinolinderivate, in denen das o-ständige OCH_3 fehlt, diese Umsetzung geben. Sowohl 8 tägiges Erhitzen der genannten Chlorverbindung mit benzolsulfinsaurem Salz und wenig Alkohol sowie auch 1 tägiges Erhitzen der Komponenten im Ölbad auf 180° gab die nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien zurück. Als die genannte Chlorverbindung in absolut alkoholischer Lösung mit p-Thiokresol und Natriumäthylat 8 Tage im Rohr im Wasserbad erhitzt worden war, konnte bei Aufarbeitung des Rohrinhalts zwar ein chlorfreies Produkt erhalten werden, doch schien es sich in diesem Körper, soweit man aus dessen vorläufiger Analyse schließen kann, nicht um den gewünschten p-Tolyläther des Thiocarbostyriderivats, sondern um das Derivat eines Carbostyridäthers zu handeln, d. h. es hat nicht $\text{C}_7\text{H}_7\text{SNa}$, sondern $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ mit der Chlorverbindung reagiert; es wäre somit der β -Benzolsulfon-o-methoxycarbostyridäthyläther, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NSO}_4$ (Formel VII),



entstanden. Diese Verbindung bildet rhombische, bei 191° schmelzende Blättchen.

0,0621 g gaben 0,0409 g BaSO_4 .

Für einen Thiocarbostyrid-p-tolyläther würde $\text{S} = 15,2$, für einen Carbostyridäther $\text{S} = 9,34\%$ verlangen. Die angeführte Analyse gab $\text{S} = 9,04\%$.

α -Amido- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_3$. Orangefarbene, bei 256 — 257° schmelzende Nadeln.

Chlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_3 \cdot \text{HCl}$, analog dem Chlorhydrat der entsprechenden Benzolsulfonverbindung bereitet, bildet es feine gelblichweiße Nadeln, die bereits bei 105° $9,36\%$ an Gewicht verlieren.

0,1016 g gaben 0,0395 g AgCl .

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,00	9,85 %

Nitrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, aus einer heißen Lösung in konzentrierter Salpetersäure in büschelförmigen weißen Nadeln

Arylsulfonmethoxychinoline u. nasc. Wasserstoff 261

erhalten, verlor es bei 105° schon 15,9% seines Gewichts und zersetzte sich bei höherer Temperatur unter Bräunung.

0,1008 g gaben 9,7 ccm N bei 22° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,74	11,00 %

Saures Sulfat, $C_{17}H_{16}N_2SO_3 \cdot H_2SO_4$, in der bekannten Weise bereitet, bildet es feine gelblichweiße, bei 140° beständige Nadeln.

0,0879 g gaben 0,0487 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	23,00	23,27 %

Selbst beim 2 tägigen Erhitzen der Base mit Jodmethyl im Rohr auf 180° gelang die Bildung eines Jodmethylats nicht. Die Reduktion der Amidobase geschah, wie schon beschrieben, ergab neben p-Thiokresol (Ausbeute 77,3%) Ammoniak und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin, die in der üblichen Weise identifiziert wurden.

β (p)-Toluolsulfon-o-methoxycarbostryl, $C_{17}H_{15}NSO_4$, gelblichweiße, an beiden Enden zugespitzte Nadeln vom Schmp. 262°.

I. 0,1091 g gaben 0,2473 g CO_2 und 0,0454 g H_2O .

II. 0,1103 g „ 4,2 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	61,97	61,82	— %
H	4,59	4,62	— „
N	4,25	—	4,45 „

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure gab 77,6% des p-Thiokresols, der zweite bei der Spaltung entstehende Bestandteil, das Carbostryilderivat, konnte auch hier nicht isoliert werden.

α -Chlor- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl$, aus dem Carbostryilderivat mit PCl_5 und $POCl_3$ erhalten, bildet es, aus Alkohol krystallisiert, büschelförmig angeordnete, bei 197° schmelzende Nadeln.

0,1038 g gaben 0,2239 g CO_2 , 0,0384 g H_2O und 0,0433 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,68	58,83 %
H	4,05	4,11 „
Cl	10,2	10,32 „

α -Phenylamido- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{23}H_{20}N_2SO_3$. Aus vorgenannter Chlorverbindung beim 5 stündigen Erhitzen mit Anilin im Rohr gebildet, wird es nach dem Krystallisieren aus Alkohol in langen citronengelben, bei 187° schmelzenden Nadeln erhalten, die in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich sind.

0,1013 g gaben 5,8 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,93	6,71 %

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde aus saurer Lösung p-Tolylsulfhydrat abgeblasen, während aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstande mit Wasserdampf sowohl Anilin als auch Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin übergetrieben werden konnte. Anilin wurde durch die Chlorkalkreaktion, das hydrierte Chinolinderivat durch die Eisenchloridreaktion erkannt.

β (p)-Toluolsulfon-o-methoxythiocarbostyryl, $C_{17}H_{15}NS_2O_3$, aus der Chlorverbindung mit alkoholischem KSH bereitet, krystallisiert es aus Alkohol in langen gelben, bei 186° schmelzenden Nadeln; die in Alkohol und wäßrigem Alkali schwer, in alkoholischem Kali und in Eisessig löslich sind.

0,0850 g gaben 0,1834 g CO_2 , 0,0343 g H_2O und 0,1140 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,08	58,84 %
H	4,37	4,48 „
S	18,57	18,42 „

Die Reduktion dieser Verbindung gab p-Thiokresol, H_2S und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin, die in bekannter Weise nachgewiesen wurden.

α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl$. Orangefarbene, bei 266° schmelzende Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl.HCl$, analog den anderen Chlorhydraten bereitet, bildet es hellgelbe spitze Nadeln, die bei 105° schon die gesamte HCl abgeben.

0,1014 g gaben 0,0369 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,47	9,25 %

Arylsulfonmethoxychinoline u. nasc. Wasserstoff 263

Nitrat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl \cdot HNO_3$, zarte hellgelbe, filzige Nadeln aus der Lösung der Base in konzentrierter Salpetersäure.

0,0996 g gaben 9,05 ccm N bei 24° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,2	10,44 %

Bei 105° trat ein Gewichtsverlust von etwa 15% (angelagerte $HNO_3 = 15,3\%$ ein), bei 130° betrug der abermalige Gewichtsverlust noch weitere 4% und war mit einer starken Bräunung verbunden.

Saures Sulfat, $C_{16}H_{13}N_2SO_3Cl \cdot H_2SO_4$, kleine, büschelförmige, gelblichweiße Nadeln, die bei 140° hitzebeständig sich erwiesen.

0,1008 g gaben 0,0524 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,96	21,83 %

Die Reduktion der freien Base mit Zinn und Salzsäure gab neben NH_3 und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin 74,8% p-Chlorthiophenol, das nach der Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung durch sein bei 71° schmelzendes Disulfid $(ClC_6H_4S)_2$ nachgewiesen wurde.

β (p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxycarbostyryl, $C_{16}H_{12}NSO_4Cl$, feine hellgelbe Nadeln, Schmp. 275°, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig, unlöslich in Salzsäure.

0,0430 g gaben 0,0864 g CO_2 , 0,0145 g H_2O und 0,0173 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,91	54,8 %
H	3,46	3,74 „
Cl	10,14	9,95 „

Bei der Reduktion betrug die Ausbeute an p-Chlorbenzolsulfhydrat, das als Disulfid bestimmt wurde, 77,3%, die Isolierung eines hydrierten Carbostyrylderivats gelang jedoch nicht.

α -Chlor- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{16}H_{11}NSO_3Cl_2$, aus dem Carbostyrylderivat mit PCl_5 und $POCl_3$ gewonnen, bildet es, aus Alkohol krystallisiert, feine weiße bei 212° schmelzende Nadeln.

0,1007 g gaben 0,1921 g CO₂, 0,0289 g H₂O und 0,0779 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	52,16	52,02 %
H	3,01	3,18 „
Cl	19,26	19,13 „

Die Reduktion wurde an dieser Verbindung nicht durchgeführt, da anzunehmen war, daß sie sich analog den früher besprochenen Chlorverbindungen verhalten würde.

α -Amido- β (p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin, C₁₆H₁₃N₂SO₃Br, zarte kanariengelbe, bei 281° schmelzende Nadeln.

Chlorhydrat, C₁₆H₁₃N₂SO₃Br.HCl, aus heißer konzentrierter Salzsäure in kurzen abgestumpften Nadeln erhalten, die bei 105° 8,15%, d. h. ihre Salzsäure ganz verlieren.

0,0987 g gaben 0,0323 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	8,49	8,32 %

Nitrat, C₁₆H₁₃N₂SO₃Br.HNO₃, zarte hellgelbe Nadeln, die bei 105° 5,3%, bei 140° 5,7% Gewichtsverlust ohne Bräunung zeigen. Ein Gesamt-HNO₃-Verlust würde 13,81% verlangen. Dieses Nitrat erwies sich daher als etwas beständiger als die anderen bisher beschriebenen Nitrate.

0,1050 g gaben 8,65 ccm N bei 22° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,21	9,49 %

Saures Sulfat, C₁₆H₁₃N₂SO₃Br.H₂SO₄, lange, kräftige, gelblichweiße Nadeln, die bei 140° nichts verlieren.

0,1170 g gaben 0,0562 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H ₂ SO ₄	19,96	20,17 %

Die Reduktion der Amidobase gab neben NH₃ und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin 78,3% p-Brombenzolsulfhydrat, das durch das bei 93,5° schmelzende p-Bromphenyldisulfid identifiziert wurde.

β (p)-Brombenzolsulfon-o-methoxycarbostryl, C₁₆H₁₂NSO₄Br, gelblichweiße, büschelförmige Nadeln vom Schmp. 262°, die unlöslich in Salzsäure, schwer löslich in Alkohol und leichter löslich in Eisessig sich erwiesen.

Arylsulfonmethoxychinoline u. nasc. Wasserstoff 265

0,1072 g gaben 0,1924 g CO₂, 0,0314 g H₂O und 0,0507 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,71	48,95 %
H	3,07	3,25 „
Br	20,28	20,12 „

Die Reduktion ergab 76,5 % p-Brombenzolsulfhydrat, das Carbostyrylderivat bzw. sein Hydrierungsprodukt konnte nicht isoliert werden.

α -Amido- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin, C₁₇H₁₆N₂SO₄. Rhombische, bei 260° schmelzende Tafeln.

Chlorhydrat, C₁₇H₁₆N₂SO₄.HCl, kleine hellgelbe, balkenförmige Krystalle, die bei 105° bereits die gesamte Säure verloren.

0,1017 gaben 0,0376 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,58	9,4 %

Nitrat, C₁₇H₁₆N₂SO₄.HNO₃, gelblichweise, drusenförmig angeordnete Nadeln, die bei 120° unter Braunfärbung bereits 16% an Gewicht verloren und bei höherer Temperatur noch weiter sich zersetzten.

0,1039 g gaben 9,5 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,31	10,48 %

Saures Sulfat, C₁₇H₁₆N₂SO₄.H₂SO₄, kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 140° keinen Gewichtsverlust ergaben.

0,1093 g gaben 0,0583 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H ₂ SO ₄	22,17	22,45 %

Die Reduktion der Amidobase gab neben NH₃ und Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin 75,8% o-Anisolsulfhydrat, das durch sein bei 119° schmelzendes Disulfid identifiziert wurde.

β (o)-Anisolsulfon-o-methoxycarbostyryl, C₁₇H₁₅NSO₅. Aus der Amidobase mittels salpetriger Säure gewonnen, bildet es vierkantige, gelblichweiße Stäbchen vom Schmp. 237°. In Salzsäure ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich.

0,0528 g gaben 0,1146 g CO₂ und 0,0210 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,09	59,19 %
H	4,38	4,41 „

Die Reduktion des Carbostrylderivates ergab 79,8 % o-Anisolsulphydrat, während das zweite Spaltungsprodukt nicht zu isolieren war.

α -Chlor- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin, C₁₇H₁₄NSO₄Cl. Die Umsetzung des vorgenannten Carbostrylderivates in dieses Chlorprodukt vollzog sich leicht mit PCl₅ und POCl₃. Weiße, rhombische, bei 188° schmelzende Kristalle, aus Alkohol.

0,0998 g gaben 0,2060 g CO₂, 0,0334 g H₂O und 0,0388 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,1	56,25 %
H	3,88	3,71 „
Cl	9,75	9,61 „

Bei dieser und der folgenden Verbindung wurden die Reduktionsversuche unterlassen.

α -Phenylamido- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin, C₂₃H₂₀N₂SO₄, aus der Chlorverbindung mit Anilin im Rohr bei 130° bereitet, liefert es nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gut ausgebildete, lange gelbe, bei 184° schmelzende Nadeln, die in Eisessig leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich sind.

0,1071 g gaben 6,2 ccm N bei 18° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,66	6,78 %

β (o)-Anisolsulfon-o-methoxythiocarbostyryl, C₁₇H₁₅NS₂O₄, aus der Chlorverbindung mit alkoholischem KSH in der schon besprochenen Weise bereitet und aus Alkohol krystallisiert, bildet es gelbe rhombische, stark lichtbrechende Blättchen vom Schmp. 189°. Dieselben sind in Alkohol und in wäßrigem Alkali schwer, in Eisessig und alkoholischem Alkali leicht löslich.

0,1039 g gaben 0,2141 g CO₂, 0,0402 g H₂O und 0,1332 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,46	56,2 %
H	4,18	4,29 „
S	17,75	17,60 „

Arylsulfonmethoxychinoline u. nasc. Wasserstoff 267

α -Amido- β (p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin,
 $C_{18}H_{18}N_2SO_4$. Gelbe, büschelförmig angeordnete, bei 273°
 schmelzende Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{18}N_2SO_4 \cdot HCl$, gelblichweiße Nadeln,
 die bei 105° nur geringe Gewichtsabnahme zeigten, bei 120°
 aber $8,7\%$ an Gewicht verloren.

0,0987 g gaben 0,0354 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,24	9,12 %

Nitrat, $C_{18}H_{18}N_2SO_4 \cdot HNO_3$, zarte filzige, hellgelbe Nadeln,
 die bei 105° unter Bräunung 13% , bei höherem Erhitzen mehr
 als der angelagerten Salpetersäure entspricht, verloren.

0,0994 g gaben 8,5 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,97	10,08 %

Saures Sulfat, $C_{18}H_{18}N_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, lange, feine gelblich-
 weiße Nadeln, die bei 140° nichts an Gewicht verloren.

0,0975 g gaben 0,0503 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,49	21,6 %

Die Reduktion der freien Base mit Zinn und Salzsäure
 gab Ammoniak, Py-Tetrahydro-o-methoxychinolin und $79,2\%$
 des p-Phenetolsulhydrates, das durch sein bei 49° schmelzen-
 des Disulfid identifiziert wurde.

β (p)-Phenetolsulfon-o-methoxycarbostryl,
 $C_{18}H_{17}NSO_5$, hellgelbe zarte, bei 269° schmelzende Nadeln mit
 derselben Löslichkeit wie die früheren Carbostrylderivate.

0,0595 g gaben 0,1316 g CO_2 und 0,0251 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,13	60,32 %
H	4,77	4,68 „

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure gab $80,2\%$ des
 p-Phenetolsulhydrates, das in der üblichen Weise bestimmt
 und identifiziert wurde. Auch in dieser Reihe gelang es nicht,
 das zweite Spaltungsstück, das Carbostrylderivat, zu fassen.

α -Chlor- β (p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin,
 $C_{18}H_{16}NSO_4Cl$, weiße flache, bei 174° schmelzende Prismen
 aus Alkohol.

268 J. Tröger u. Fr. Krückeberg: Arylsulfon- usw.

0,1105 g gaben 0,2308 g CO₂, 0,0429 g H₂O und 0,0424 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,19	56,96 %
H	4,27	4,31 „
Cl	9,38	9,49 „

Bei den Reduktionsversuchen, die bei den α -Amidoverbindungen und den Carbohydratderivaten vollständig, bei den Chlor-, Phenylamido- und Sulfhydratverbindungen aber nur an einigen Vertretern durchgeführt wurden, werden alle α -ständigen Gruppen, mit Ausnahme von Hydroxyl, abgespalten und durch H ersetzt, während gleichzeitig eine Abspaltung der β -ständigen RSO₂-Gruppe in Form von RSH erfolgt.

**Beiträge zur Kenntnis der o-Chlor-
und o-Brombenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure**

Von

J. Tröger und H. Bertram

(Eingegangen am 17. August 1926)

Zahlreiche Vertreter von Arylazoarylhidrazinsulfosäuren der allgemeinen Formel $\text{RN}_2\text{RNH.NHSO}_3\text{H}$ sind von dem einen von uns in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern auf direktem und indirektem Wege dargestellt. Auf dem ersteren Wege, d. h. durch Einleiten von SO_2 -Gas in eine Aryldiazoniumsalzlösung hat bisher nur die Azobenzolhydrazinsulfosäure und die m-Toluolazo-m-toluol-p-hydrazinsulfosäure oder 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure bereitet werden können, während der zweite Weg sich zur Darstellung solcher Vertreter mit gleichen und verschiedenen aromatischen Kernen als brauchbar erwiesen hat und einer allgemeinen Anwendung fähig war. Diese zweite Methode bestand darin, daß man von einem Amidoazokörper ausgeht, diesen diazotiert, das Diazoniumsalz in das stabile Diazosulfonat verwandelt, letzteres mit Schwefelammon reduziert und nach der Reduktion durch Zusatz von Mineralsäure die Hydrazinsulfosäure in Freiheit setzt. Je nach der Natur der aromatischen Kerne, die in diesen Verbindungen am Azostickstoff haften, schwankt die Farbe der Hydrazinsulfosäuren zwischen blutrot, rotbraun, tiefblau oder violett. Die erste halogenhaltige Hydrazinsulfosäure haben J. Tröger und J. Piotrowski¹⁾ beschrieben. Einige weitere Vertreter mit Cl, Br und NO_2 im aromatischen Kern haben J. Tröger und R. Schäfer²⁾ ganz neuerdings gelegentlich einer Untersuchung über die Stabilität gewisser fester Diazoniumsalze darstellen können, doch sind letztgenannte

¹⁾ Arch. Pharm. 255, 157 (1907).

²⁾ Dies. Journ. [2] 113, 268 (1926).

Autoren bei der Reduktion der diazosulfosauren Salze auf Schwierigkeiten gestoßen. Das bisher mit gutem Erfolge als Reduktionsmittel benutzte Schwefelammon hat sich in diesem Falle nicht bewährt und wurde durch Zinnchlorür ersetzt. Daß durch den Eintritt vorgenannter Substituenten die Stabilität der entsprechenden Hydrazinsulfosäure sich vermindert, geht sowohl aus der zuletzt zitierten Arbeit sowie auch aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit hervor. Ob das Reduktionsmittel die Diazosulfosäure zur Hydrazinsulfosäure reduziert hat, vermag man nur an der Farbe und der Kondensationsfähigkeit zu entscheiden. Wiewohl es bisher noch nie gelungen ist, aus einer der vielen dargestellten Hydrazinsulfosäuren das entsprechende Hydrazin oder ein Salz desselben zu fassen, gelingt die Kondensation mit Aldehyden sehr leicht und liefert sehr charakteristische Hydrazonsalze, aus denen durch Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak die freien Hydrazone erhalten werden können. Derartige Hydrazone haben wir aus den neu dargestellten Hydrazinsulfosäuren des *o*-Chlor- bzw. *o*-Brombenzolazo- α -naphthylamins bereitet, denn das ist das sicherste Zeichen für eine erfolgte Reduktion, da ein Diazosulfonat mit Aldehyden nicht reagieren kann, die Elementaranalyse aber keinen sicheren Entscheid bieten kann. Die Diazotierung der beiden gemischten Aminoazokörper, von denen verschiedene Derivate dargestellt sind, gelang nur bei Anwendung von Druck und Wärme, führte aber zu gut krystallisierenden Diazoniumsalzen, die sich aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren lassen und in trockenem Zustande einige Zeit haltbar sind. Die aus diesen Diazoniumsalzen mit Aminen und Phenolen bereiteten Amino- und Oxytetrazoverbindungen konnten zwar analysenrein, aber nicht krystallinisch erhalten werden. Die diazosulfosauren Salze sind in Wasser verhältnismäßig schwer löslich, sind sehr fein krystallinisch, schwer filtrierbar und schwer zu verarbeiten. Wie schon erwähnt, eignet sich Schwefelammon nicht als Reduktionsmittel, ebenso Natriumhydrosulfit, mit Zinnchlorür kommt man hingegen bei Vermeidung eines Überschusses zum Ziele. Ist ein solcher vorhanden, so verschwindet die entstandene Hydrazinsulfosäure wieder, indem sie in ein Monaminderivat, ein Diamin, NH_3 und Schwefelsäure aufgespalten wird. Wenn man das

diazosulfosaure Salz in ammoniakalischer Lösung zu lange mit H_2S behandelt, so wird gleichfalls die Hydrazinsulfosäure zersetzt. Da man von festem Diazoniumsalz ausgehen kann, die Umsetzung zum diazosulfosaurem Salze aber quantitativ vor sich geht, so ist es ohne weiteres möglich, die anzuwendende Menge Zinnchlorür nach der Menge des in Arbeit genommenen festen Diazoniumsalzes zu berechnen. Anknüpfend an eine Beobachtung von J. Tröger und R. Schäfer (a. a. O.) haben wir auch das Verhalten der Diazoniumchloride gegen SO_2 geprüft. Durch einen Zufall war es genannten Autoren gelungen, die m-Chlorbenzolazo-, die p-Brombenzolazo- und die 2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure direkt aus den Diazoniumsalzlösungen der gemischten Aminoazokörper beim Einleiten von SO_2 -Gas zu erhalten. Es ist genannten Verfassern bei Wiederholung dieser Versuche, die vermutlich zur Winterszeit zuerst ausgeführt waren, nicht gelungen, dieselben Bedingungen wieder aufzufinden, unter denen die Bildung dieser Hydrazinsulfosäuren möglich ist. Wir haben mit unseren Diazoniumchloriden dasselbe Verfahren geprüft, sind in einem Falle zu einem Sulfon, in einem anderen Falle zu der entsprechenden Diazosulfosäure gelangt, die durch Reduktion mit Zinnchlorür in die Hydrazinsulfosäure übergeführt werden konnte.

Experimenteller Teil

α -Chlorbenzolazo- α -naphthylamin, $C_{16}H_{12}N_3Cl = (o)ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH_2$. Man diazotiert das aus o-Chloranilin frisch bereitete, fein zerriebene Chlorhydrat in der üblichen Weise und läßt die noch kalte filtrierte Diazoniumsalzlösung tropfenweise unter beständigem Rühren in eine auf $35-40^\circ$ gehaltene alkoholische α -Naphthylaminlösung, in der viel krystallisiertes Natriumacetat suspendiert ist, einfließen. Nach eintägigem Stehen saugt man den Aminoazokörper ab, digeriert ihn zur Entfernung des Natriumacetates mit viel Wasser und krystallisiert nach dem Sammeln und Auswaschen aus verdünntem Alkohol. Man erhält so die Base in prachtvollen goldgelben, an beiden Enden zugespitzten kleinen Nadeln, die meist zu sternförmigen Büscheln vereinigt sind. Sie schmelzen

bei 128—129°, sind in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol und Äther mit blutroter Farbe sehr leicht, in Eisessig mit carminroter Farbe löslich, in Wasser und Benzin unlöslich.

- I. 0,0688 g gaben 0,1709 g CO₂ und 0,0282 g H₂O.
 II. 0,1065 g „ 14 ccm N bei 20° und 749 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	68,19	68,24	— %
H	4,30	4,62	— „
N	14,92	—	15,09 „

Chlorhydrat, C₁₆H₁₂N₃Cl.HCl, dieses Salz ist leicht hydrolytisch spaltbar und wird am besten erhalten, wenn man die Base mit 25%iger Salzsäure längere Zeit bei Wasserbadtemperatur digeriert. Es bildet dunkelviolette, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, die man aus Alkohol gut krystallisieren kann.

- 0,1066 g gaben 0,2365 g CO₂, 0,0403 g H₂O und 0,0974 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,38	60,51 %
H	4,12	4,23 „
Cl	22,30	22,60 „

Pikrat, C₁₆H₁₂N₃Cl.C₆H₃N₃O₇, in alkoholischer Lösung in der Wärme bereitet, bildet es aus verdünntem Alkohol rundliche rotbraune Blättchen, die sich bei 201° zersetzen.

- I. 0,0820 g gaben 0,1563 g CO₂ und 0,0342 g H₂O.
 II. 0,1420 g „ 19,6 ccm N bei 18° und 758° mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	51,7	51,98	— %
H	3,0	(4,6)	— „
N	16,46	—	16,15 „

Perchlorat, C₁₆H₁₂N₃Cl.HClO₄, in alkoholischer Lösung mit Überchlorsäure in der Wärme nach dem vorsichtigen Verdünnen mit warmem Wasser in feinen, langen, blauen Nadeln, die einen cantharidengrünen Schimmer zeigen, erhalten.

- I. 0,1101 g gaben 0,2038 g CO₂ und 0,0356 g H₂O.
 II. 0,0706 g „ 0,0524 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	50,26	50,40	— %
H	3,43	3,58	— „
Cl	18,56	—	18,36 „

Halogenbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäuren 273

Acetylverbindung, $C_{18}H_{14}ON_3Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.COCH_3$, läßt sich erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge Acetylchlorid in gelinder Wärme behandelt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Mit Essigsäureanhydrid erfolgt die Bildung der Acetylverbindung langsamer.

0,0889 g gaben 0,2170 g CO_2 und 0,0352 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,75	66,65 %
H	4,36	4,43 „

Benzoylverbindung, $C_{23}H_{16}ON_3Cl = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.COOC_6H_5$, man versetzt eine alkoholische Lösung der Base tropfenweise mit der 2fach molekularen Menge von Benzoylchlorid, das man mit Alkohol verdünnt hat. Hierbei erwärmt sich das Gemisch, die Lösung färbt sich carminrot und scheidet nach längerem Stehen goldbraune Nadeln ab, die man aus mit Wasser verdünntem Aceton umkrystallisiert. Schmp. 193° .

0,0879 g gaben 0,2319 g CO_2 und 0,0402 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,6	71,8 %
H	4,2	5,0 „

α -Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, $C_{18}H_{10}N_4Cl_2 = ClC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2Cl$. Die Diazotierung ist nur in der Wärme möglich und kann nur in stark salzsaurer Lösung geschehen, weil Wasser das Chlorhydrat der Ausgangsbasis hydrolytisch spaltet. Am besten gelang die Diazotierung in folgender Weise. 1 Mol. des nicht weiter gereinigten α -Chlorbenzolazo- α -naphthylamins wurde mit der 10fachen Menge 25prozent. Salzsäure fein verrieben und dann auf $60-70^\circ$ erwärmt, was die Bildung des Chlorhydrates zur Folge hat, die sich durch einen Farbumschlag nach violett zu erkennen gibt. Zwecks vollständiger Umsetzung läßt man noch einige Zeit stehen, gießt die Suspension in eine Druckflasche, erhitzt diese auf 45° , schüttelt tüchtig um, gibt auf einmal $1\frac{1}{4}$ Mol. Natriumnitrit in fein pulverisierter Form zu, verschließt die Flasche wieder schnell und schüttelt eventuell unter zeitweisem Erwärmen, bis die Farbe des Flascheninhaltes von violett nach braun umgeschlagen ist. Beim Erkalten scheidet sich dann

das Diazoniumsalz in gut ausgebildeten goldgelben Nadeln ab. Nach guter Abkühlung trennt man das Salz durch Absaugen von der Flüssigkeit und bringt es dann durch Aussüßen mit Wasser von 45° wieder in Lösung. Setzt man diesem Filtrate etwas Salzsäure zu, so scheidet sich das Diazoniumchlorid, besonders wenn man mit Eis kühlt, in wohl ausgebildeten Krystallen analysenrein aus. Es empfiehlt sich die Diazotierung in nicht zu großer Menge durchzuführen und die Druckflasche nur zu einem Drittel zu füllen. Nach dem Trocknen im Exsiccator zeigt das Salz ein goldbraunes Aussehen, es ist nicht explosiv, in Wasser und Alkohol leicht löslich, aus alkoholischer Lösung mit Äther fällbar und zersetzt sich bei 112°.

- I. 0,0775 g gaben 0,1657 g CO₂ und 0,0255 g H₂O.
 II. 0,0914 g „ 13,2 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	58,35	58,36	— %
H	3,06	3,68	— „
N	17,03	—	16,70 „

o-Chlorbenzolato- α -naphthalinazo-m-phenyldiamin, C₂₂H₁₇N₆Cl = ClC₆H₄N₂C₁₀H₆N₂C₆H₃(NH₂)₂, man gibt die wäßrige Lösung des Diazoniumsalzes zu einer wäßrigen Lösung von salzsaurem m-Phenyldiamin, versetzt dann das Gemisch allmählich mit einer Natriumacetatlösung und krystallisiert den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag aus Alkohol. Man erhält so kleine sternförmige Gebilde, die sich bei 180° zersetzen und in Aceton mit violetter Farbe löslich sind.

0,1989 g gaben 35,8 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	20,98	20,70 %.

o-Chlorbenzolato- α -naphthalinazoresorcin, C₂₂H₁₅O₂N₄Cl = ClC₆H₄N₂C₁₀H₆N₂C₆H₃(OH)₂, bildet sich als dunkelviolette kompakte, amorphe Masse beim Einfließen der Diazoniumsalzlösung in eine alkalisch gehaltene Resorcinlösung. Auf dem Tonteller getrocknet, zeigte der Oxyazokörper violette Farbe und olivgrünen Oberflächenschimmer. Zur Analyse wurde die gut ausgewaschene Verbindung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Halogenbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäuren 275

0,1138 g gaben 0,2732 g CO₂ und 0,0403 g H₂O.

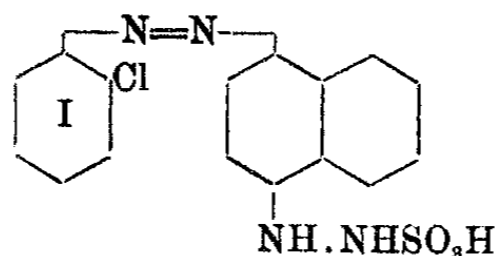
	Berechnet:	Gefunden:
C	65,47	65,58 %
H	3,76	3,96 „

o - Chlorbenzolazo - α - naphthalindiazosulfosaures Natrium, C₁₆H₁₀O₃N₄SClNa = ClC₆H₄N₂C₁₀H₆N₂SO₃Na, dieses Salz erhält man, wenn man die Diazoniumchloridlösung in eine mit Soda alkalisch gehaltene Natriumsulfitlösung unter ständigem Rühren und gutem Kühlen einfließen läßt. Hierbei scheidet sich das Salz als kakaobrauner voluminöser Niederschlag ab. Man läßt das Ganze 1 Tag lang stehen, damit die Umwandlung der metastabilen in die stabile Form sich vollziehen kann. Das letztgenannte Salz ist relativ schwer löslich in Wasser, hat eine gallertartige Beschaffenheit, läßt sich aus heißem Wasser und aus Alkohol in fädchenförmigen filzigen braunen Gebilden krystallisieren, läßt sich aber sehr schwer filtrieren. Das gesammelte, mit kaltem Wasser gewaschene und gut getrocknete Salz diente zur Analyse.

0,1872 g gaben 0,0342 g Na₂SO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,8	5,9 %

o - Chlorbenzolazo - α - naphthalinhydrazinsulfosäure, C₁₆H₁₃O₃N₄SCl (Formel I). Bringt man das von über-



schüssigem Natriumsulfit befreite diazosulfosaure Salz mit viel heißem Wasser in Lösung und läßt diese bei einer Temperatur von etwa 40° in 25 Prozent. Salzsäure einfließen, welche die berechnete Menge Zinnchlorür enthält, so nimmt die zunächst freigemachte, in Wasser unlösliche braune Diazosulfosäure nach kurzer Zeit eine blauviolette Färbung an. Sobald sich die Hydrazinsulfosäure gut abgesetzt hat, wird sie wiederholt mit heißem Wasser durch Dekantieren von den Nebenprodukten befreit, abgesaugt und gut getrocknet. Sie bildet so ein rotviolettes amorphes, allerdings noch nicht analysen-

reines Pulver. Zwecks Reinigung wurde sie in das p-Toluidinsalz, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NH.NH.SO}_3\text{H.C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ übergeführt. Man erhält dies am besten, wenn man die noch feuchte Hydrazinsulfosäure in eine konzentrierte Lösung von essigsaurem p-Toluidin einträgt, auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich durch Zufügen einer genügenden Menge Wasser und von etwas Alkohol das gebildete Salz in Lösung bringt. Hierbei geht der größte Teil in Lösung und aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten das Salz in schönen goldgelben, rosettenförmigen Gebilden aus, die sich bei 161° zersetzen.

0,1596 g gaben 20,1 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,50	14,65 %

Kaliumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4\text{SClK}$, analog dem p-Toluidinsalz mit essigsaurem Kalium bereitet, scheidet es sich aus heißer, wäßriger Lösung beim Erkalten in kleinen gelben Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, ab.

0,2172 g gaben 0,0452 g K_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
K	9,48	9,35 %

Um zur analysenreinen Hydrazinsulfosäure zu gelangen, läßt man das trockne Kaliumsalz oder p-Toluidinsalz längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure stehen. Hierdurch setzt sich das Salz zur freien Säure um, nimmt die für diese Säure charakteristische blauviolette Farbe an, indem es meist die Krystallform des ursprünglichen Salzes beibehält.

0,0982 g gaben 0,1824 g CO_2 und 0,0318 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,97	50,7 %
H	3,48	3,62 „

Daß es sich um eine Hydrazinsulfosäure handelt, wird vor allem durch nachstehend angeführte Kondensationsversuche bestätigt.

p-Methoxybenzyliden-o-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}_4\text{Cl} = \text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NH.N:CHC}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$. Um dieses Hydrazon zu erhalten, erwärmt man molekulare Mengen von der Hydrazinsulfosäure und Anisaldehyd mit wenig alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade. Die

Halogenbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäuren 277

Umsetzung macht sich durch einen Farbumschlag nach Blau, Blaugrün und Rotviolett bemerkbar. Die Reaktion ist beendet, sobald eine mit Ammoniak digerierte Probe im Filtrate beim Ansäuern keine Hydrazinsulfosäure mehr erkennen läßt. Man saugt dann nach dem Erkalten das ausgeschiedene feste Hydrazonsalz ab, wäscht mit etwas salzsäurehaltigem Alkohol nach und digeriert dasselbe mit 5 prozent. Ammoniak bei Wasserbadtemperatur. Während das Hydrazonchlorhydrat in trockenem Zustande eine schwarzviolette Farbe mit stark cantharidengrünem Oberflächenschimmer zeigt, bildet das freie Hydrazon ein gelbbraunes Pulver. Aus wäßrigem Aceton erhält man es in zu Bündeln vereinigten feinen dünnen Nadeln von bräunlicher Farbe, aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Stäbchen. Es schmilzt bei 170°.

0,0432 g gaben 0,1096 g CO₂ und 0,0191 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,46	69,2 %
H	4,62	4,95 „

Cinnamyliden-*o*-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon, C₂₅H₁₉N₄Cl = ClC₆H₄N₂C₁₀H₆NH.N:CH.CH:CHC₆H₅, aus Hydrazinsulfosäure, Zimtaldehyd und alkoholischer Salzsäure erhalten. Nach 2 Stunden war bei Wasserbadtemperatur bereits die Kondensation beendet und schon in der Wärme schied sich das Reaktionsprodukt in dunkelgrün schimmernden Krystallen ab. Nach dem Absaugen zeigte das Hydrazonchlorhydrat eine schwarzviolette Färbung, mit Ammoniak in gelinder Wärme entsteht daraus das freie Hydrazon von leuchtend rotbrauner Farbe. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in braunen, bei 182° schmelzenden Nadeln.

0,0862 g gaben 0,2307 g CO₂ und 0,0380 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,06	72,99 %
H	4,66	4,93 „

o-Oxybenzyliden-*o*-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon, C₂₃H₁₇ON₄Cl = ClC₆H₄N₂C₁₀H₆NH.N:CHC₆H₄OH, in analoger Weise wie die früheren Hydrazone mittels Salicylaldehyd erhalten. Gegen Ende der Reaktion erscheint das Reaktionsprodukt rotviolett, unter dem Mikroskope aus langen dünnen, stahlblauen Nadeln bestehend. Das aus verdünntem

Alkohol krystallisierte, aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak erhaltene freie Hydrazon bildet braune, bei 186° schmelzende Nadeln.

0,1173 g gaben 0,2962 g CO₂ und 0,0468 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,90	68,87 %
H	4,28	4,44 „

p-Oxybenzyliden-o-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon, C₂₃H₁₇ON₄Cl, mit p-Oxybenzaldehyd entstehend. Bereits in der Kälte zeigt beim Zusammengeben der Komponenten die tiefblaue Farbe den Beginn der Reaktion an, die nach 15 Minuten langem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur beendet ist. Die aus dem Hydrazonchlorhydrat bestehende Masse hat eine violette Farbe, saugt man sie scharf ab und wäscht mit wenig alkoholischer Salzsäure nach, so erhält man das Chlorhydrat in blauen Nadeln mit cantharidengrünen Oberflächenschimmer. Das freie Hydrazon krystallisiert man am besten aus wäßrigem Aceton, es bildet goldbraune, sternförmig angeordnete, bei 134° schmelzende Nadeln.

I. 0,0875 g gaben 0,2217 g CO₂.

II. 0,0897 g „ 10,8 ccm N bei 16° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	68,9	69,1	— %
H	4,28	—	— „
N	18,99	—	14,1 „

m-Methoxybenzyliden-o-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon, C₂₄H₁₉ON₄Cl = ClC₆H₄N₂C₁₀H₆NH.N:CHC₆H₄.OCH₃, die Kondensation der Hydrazinsulfosäure mit m-Methoxybenzaldehyd in Gegenwart von wenig alkoholischer Salzsäure war bei Wasserbadwärme in 1 Stunde beendet und führte zu dem Hydrazonchlorhydrat. Dieses bildete ein schwarzes Produkt mit cantharidengrünem Oberflächenschimmer. Das mit Ammoniak aus dem Salze gewonnene freie Hydrazon war von braunroter Farbe und wurde aus verdünntem Alkohol in feinen, sternartig gruppierten Nadeln vom Schmp. 142° erhalten.

0,1326 g gaben 0,3392 g CO₂ und 0,0562 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,64	69,77 %
H	4,62	4,75 „

Halogenbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäuren 279

Als Ausgangsmaterial zur Bereitung der o-Brombenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure diente das nach den Angaben von J. Tröger und R. Schäfer (a. a. O.) bereitete, von genannten Autoren aber nicht eingehend untersuchte o-Brombenzolazo- α -naphthylamin, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NH}_2$, das in einer Ausbeute von etwa 90% und vom Schmp. 118° erhalten wurde.

Zur Charakterisierung dieses Aminoazokörpers wurden folgende Derivate bereitet.

Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}\cdot\text{HCl}$, bildet sich, wenn man den reinen Aminoazokörper mit verdünnter Salzsäure bei Wasserbadwärme digeriert und dann das entstandene Chlorhydrat aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Lange blauviolette Nadeln, die nach dem Trocknen einen grünen Oberflächenschimmer zeigen. Zur HCl-Bestimmung diente die ammoniakalische Digestion des Salzes, die nach dem Filtrieren mit Salpetersäure angesäuert und mit Silberlösung versetzt wurde.

0,1428 g gaben 0,0559 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	10,06	9,96 %

Sulfat $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Dieses Salz gewinnt man am besten, wenn man die alkoholische Lösung des Aminoazokörpers mit einer Eisessig-Schwefelsäuremischung versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Rötliche Nadeln mit violetter Schimmer, meist zu Bündeln vereinigt.

0,1276 g gaben 0,0405 g BaSO₄.

	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ SO ₄	13,07	13,34 %

Perchlorat, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}\cdot\text{HClO}_4$, man erhitzt die alkoholische Lösung des Aminoazokörpers mit einem geringen Überschuß von Überchlorsäure längere Zeit bei Wasserbadwärme. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in langen, dünnen Nadeln ab, die nach dem Trocknen eine leuchtend olivgrüne Farbe zeigen und sich bei 201° unter Aufblähung zersetzen. Die Bestimmung der Überchlorsäure erfolgte nach der ganz neuerdings erst beschriebenen Methode von F. Arndt

und P. Nachtwey¹⁾, bei der die HClO_4 als Kaliumsalz ermittelt wurde.

0,1608 g gaben 0,0515 g KClO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
HClO_4	23,36	23,2 %

Pikrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, in alkoholischer Lösung der Komponenten nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen als schwarzes, sandiges Pulver erhalten. Unter dem Mikroskope erscheint das Salz in Form von kugelartigen, mit kleinen Nadeln besetzten Gebilden. Es schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

0,0964 g gaben 12,7 ccm N bei 19° und 751 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,14	15,22 %

Acetylverbindung, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br} = \text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$. Man gelangt zu dieser Verbindung, wenn man eine alkoholische Lösung des Aminoazokörpers mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Natriumacetat längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Acetylverbindung als leuchtend brauner Körper abgeschieden wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bildet sie gelbbraune flache, meist gebogene Nadeln vom Schmp. 229° .

0,1194 g gaben 0,2568 g CO_2 und 0,0427 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,69	58,66 %
H	3,85	4,00 „

Benzoylverbindung, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{ON}_3\text{Br} = \text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{NHCOC}_6\text{H}_5$. Gibt man eine mit Alkohol verdünnte Lösung von Benzoylchlorid tropfenweise zu einer alkoholischen Lösung des Aminoazokörpers und erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein goldbraunes Produkt am Gefäßboden ab. Aus verdünntem Alkohol sowie aus wäßrigem Aceton erhält man die Verbindung in Form gelbbrauner, zu Bündeln vereinigter Nadeln vom Schmp. 196° . In Alkohol, Eisessig und Aceton ist die Verbindung merklich, in Benzin sehr schwer, in Wasser nicht löslich.

¹⁾ Ber. 59, 446 (1926).

Halogenbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäuren 281

0,0844 g gaben 0,1978 g CO₂ und 0,0306 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,18	63,92 %
H	3,75	4,06 „

o-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid, BrC₆H₄N₂C₁₀H₆N₂Cl. Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes sind von J. Tröger und R. Schäfer (a. a. O.) schon beschrieben. Nachzutragen ist nur, daß man eine fast quantitative Ausbeute des reinen krystallinischen Salzes dadurch erzielen kann, daß man nach dem Diazotieren völlig erkalten läßt, das rohe Diazoniumsalz auf einem Büchnertrichter absaugt, das Diazoniumsalz mit Wasser von 50° löst, das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und mit Eis kühlt. Gekuppelt wurde es mit β -Naphthol und mit Resorcin.

o-Brombenzolazo- α -naphthalinazo- β -naphthol, C₂₆H₁₇ON₄Br = BrC₆H₄N₂C₁₀H₆N₂C₁₀H₉OH, entsteht, wenn man die Lösung des vorgenannten Diazoniumsalzes in lauwarmem Wasser in eine alkalische β -Naphthollösung einfließen läßt. Hierbei entsteht ein violettrotes kompaktes, in Wasser unlösliches, schwer filtrierbares Produkt, das in den meisten üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig und Essigester, unlöslich ist und bei 217—218° unter Zersetzung schmilzt. Es gelang nicht, ein geeignetes Krystallisationsmittel für diese Verbindung ausfindig zu machen.

0,1500 g gaben 15,2 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,65	11,75 %

o-Brombenzolazo- α -naphthalinazoresorcin, C₂₂H₁₅O₂N₄Br = BrC₆H₄N₂C₁₀H₆N₂C₆H₃(OH)₂, wird als amorpher violettroter Niederschlag erhalten, wenn man die lauwarme wäßrige Lösung des Diazoniumchlorids in eine alkalische Resorcinlösung einfließen läßt. Das Produkt ist sehr schwer filtrierbar, da es die Filterporen verstopft, ein Krystallisationsmittel wurde nicht gefunden. Der mühsam von der Flüssigkeit getrennte Niederschlag wurde auf der Tonplatte, schließlich im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Verbindung zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich bei 181°.

0,1278 g gaben 13,7 ccm N bei 17° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,56	12,45 %

o-Brombenzolazo- α -naphthalindiazosulfosaures Kalium, $C_{16}H_{10}O_3N_4SBrK = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6N_2SO_3K$, bildet sich beim Einfließenlassen der Diazoniumchloridlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gehaltene Kaliumsulfidlösung. Das anfangs ausfallende hellbraune metastabile Salz geht nach einigem Stehen in das stabile Salz über, das eine dunklere Farbe zeigt. Es ist kompakter wie das von J. Tröger und R. Schäfer (a. a. O.) dargestellte Natriumsalz und in Wasser verhältnismäßig schwer löslich. Aus heißem Wasser krystallisiert es in flächenförmigen gelbbraunen Nadeln, die in Alkohol leichter löslich als in Wasser sind.

0,1362 g gaben 0,0256 g K_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
K	8,55	8,43 %

o-Brombenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure, $C_{16}H_{13}O_3N_4SBr = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$. Es gelten für diese Hydrazinsulfosäure hinsichtlich ihrer Bereitung dieselben Schwierigkeiten wie bei der schon besprochenen Chlorverbindung. Am besten gelangt man zum Ziele, wenn man das auf einem Büchnertrichter von der überschüssigen Kaliumsulfid-lösung durch scharfes Absaugen gut getrennte diazosulfosaure Salz mit viel heißem Wasser in Lösung bringt und diese in eine die berechnete Menge Zinnchlorür enthaltende 25 prozent. Salzsäure einfließen läßt. Man gewinnt so blauviolette Flocken, die aber noch nicht analysenrein sind. Die Reinigung der Hydrazinsulfosäure geschieht am besten über das Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}O_3N_4BrSK$, das man durch Umsetzung mit einer konzentrierten Kaliumacetatlösung bereitet und unter weiterem Zusatz von Alkohol und Wasser in der Wärme in Lösung bringt. Man gewinnt so das Salz in goldgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

0,1638 g gaben 0,0315 g K_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:
K	8,52	8,63 %

p-Toluidinsalz, $C_{23}H_{22}O_3N_5SBr$, mit essigsaurem p-Toluidin gewonnen und durch eine genügende Menge Alkohol in

Halogenbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäuren 283

der Wärme in Lösung gebracht, scheidet sich das Salz in Form goldgelber Sternchen beim Erkalten aus und zeigt den Schmp. 152°.

0,0650 g gaben 7,35 ccm N bei 23° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,26	13,04 %

Die freie o-Brombenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure erhält man ganz rein, wenn man das trockene krystallisierte Kaliumsalz mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Säure behält dann meist die Krystallform des Kaliumsalzes bei. In trockenem Zustande zeigt die Säure schwarzviolette Farbe und metallischen Glanz.

0,1169 g gaben 0,1963 g CO₂, 0,0392 g H₂O, 0,0641 g BaSO₄ und 0,0511 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,59	45,80 %
H	3,11	3,75 „
S	7,61	7,53 „
Br	18,98	18,62 „

Daß es sich tatsächlich in dem so bereiteten Produkte um die gewünschte Hydrazinsulfosäure und nicht etwa um die freie Diazosulfosäure handelt, wird einwandfrei durch die nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukte bewiesen.

p-Methoxybenzyliden-o-brombenzolazo- α -naphthylhydrazon, C₂₄H₁₉ON₄Br = BrC₆H₄N₂C₁₀H₆NH.N:CH C₆H₄OCH₃. Bereits beim Zusammengeben der Hydrazinsulfosäure mit Anisaldehyd und wenig alkoholischer Salzsäure erfolgt in der Kälte ein Farbenumschlag nach Blau. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen bei Wasserbadwärme kann man die Kondensation als beendet ansehen. Das abgeschiedene Hydrazonchlorhydrat zeigt rotviolette Farbe und nach dem Trocknen einen grünen Schimmer. Im Gegensatz zu den nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukten ist es ziemlich hitzebeständig. Das freie Hydrazon ist von rotbrauner Farbe und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen braunen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 164°.

0,1222 g gaben 0,2805 g CO₂ und 0,0482 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,73	62,60 %
H	4,14	4,39 „

p-Tolyliden-o-brombenzolazo- α -naphthylhydrazon, $C_{24}H_{19}N_4Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N:CHC_6H_4CH_3$, beim 20 Min. langen Erhitzen der Hydrazinsulfosäure mit p-Tolylaldehyd und alkoholischer Salzsäure erhalten. Der Farbumschlag nach Blau, der die Umsetzung anzeigte, trat erst beim Erhitzen ein. Das aus dem Hydrazonchlorhydrat mit Ammoniak gewonnene freie Hydrazon ist von rotbrauner Farbe und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, sternförmig gruppierten Nadelchen vom Schmp. 185°.

0,1038 g gaben 0,2472 g CO_2 und 0,0426 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,01	64,95 %
H	4,32	4,59 „

Cinnamyliden-o-brombenzolazo- α -naphthylhydrazon, $C_{25}H_{19}N_4Br = BrC_6H_4N_2C_{10}H_6NH.N:CH.CH:CHC_6H_5$, das in der üblichen Weise mit Zimtaldehyd erhaltene, dunkelgrün schimmernde Chlorhydrat gab beim Erwärmen mit Ammoniak ein rotbraunes Hydrazon, das aus verdünntem Alkohol sternartig gelagerte Nadeln von gleicher Farbe und vom Schmp. 176° lieferte.

Im Gegensatz zu früher beschriebenen Arylazohydrazinsulfosäuren zeigen die in dieser Arbeit beschriebenen zwei Vertreter eine außergewöhnliche Empfindlichkeit, so daß ihre Bereitung mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Da die festen Diazoniumchloride und Diazoniumsulfonate ziemlich stabil und in guter Ausbeute zu erhalten sind, so können nur das Reduktionsmittel oder die zur Reinigung bzw. Isolierung der Hydrazinsulfosäuren angewandten Reagenzien Schuld an der mangelhaften Ausbeute sein und wir haben deshalb das Verhalten gegen verschiedene Agenzien geprüft. Längeres Erhitzen mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak oder längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure hat die Zersetzung der Hydrazinsulfosäuren zur Folge. Auch ohne einen besonderen Zusatz tritt sowohl beim diazosulfosauren Salz sowie bei der Hydrazinsulfosäure beim längeren Erhitzen mit Wasser eine Zersetzung ein. Nicht bloß Zinnchlorürüberschuß löst bei längerem Stehen unter Entfärbung und gleichzeitiger Aufspaltung die Hydrazinsulfosäuren, sondern auch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak. Will man z. B. eine

heiße ammoniakalisch gemachte Diazosulfonatlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Ammoniumsalz der entsprechenden Hydrazinsulfosäure reduzieren, so kann es geschehen, daß der Schwefelwasserstoff ebenso spaltend wirkt wie das Zinnchlorür und daß die filtrierte Flüssigkeit beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure weder Diazosulfosäure noch Hydrazinsulfosäure liefert. Andere Reduktionsmittel wie Natriumhydrosulfit, Natrium- bzw. Aluminiumamalgam erwiesen sich als unbrauchbar. Versuche, die zufällig von J. Tröger und R. Schäfer getroffenen Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen den genannten Autoren die direkte Umwandlung der Arylazodiazoniumchloride mit SO_2 zu den freien Hydrazinsulfosäuren gelungen war, haben nicht zum Ziele geführt. Wiewohl wir, ausgehend von reinen Diazoniumchloriden wäßrige Lösungen verschiedener Konzentration mit und ohne Salzsäurezusatz wählten und bei verschiedenen Temperaturen arbeiteten, ist es nie gelungen, die Hydrazinsulfosäuren mit SO_2 zu gewinnen. Als eine vom o-Brombenzolazo- α -naphthylamin in der üblichen Weise bereitete reine Diazoniumsalzlösung bei 40 bis 50° mit SO_2 -Gas behandelt wurde, entstand sofort ein schmutzig gelbbraunes Produkt, das weder in Wasser noch in Natriumcarbonat löslich war, also keine Diazosulfosäure oder Hydrazinsulfosäure enthalten konnte. Das Produkt ließ sich nicht krystallisieren, es wurde deshalb mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt und schließlich nach dem Trocknen bei 105° analysiert. Zu bemerken ist noch, daß nach dem Einleiten des Gases sich beim Stehen eine schwache Gasentwicklung bemerkbar macht, die aller Wahrscheinlichkeit von abgespaltenem Stickstoff herrührt.

- I. 0,1534 g gaben 0,3148 g CO_2 , 0,0480 g H_2O , 0,0360 g BaSO_4 und 0,0848 g AgBr.
 II. 0,1541 g gaben 11,8 ccm N bei 22° und 754 mm.
 III. 0,1543 g „ 12,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

	Berechnet:		Gefunden:		
	für $(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{SO}_2$		I.	II.	III.
C	56,2	55,97	—	—	%
H	3,42	3,51	—	—	„
S	4,6	3,22	—	—	„
Br	23,4	23,53	—	—	„
N	8,2	—	8,79	8,89	„

Abgesehen von dem zu niedrig gefundenen S-Gehalt und dem etwas zu hoch gefundenen Stickstoff stimmt die Analyse dieses Produktes annähernd auf eine Verbindung bei der unter Eliminierung des Diazostickstoffs an den Komplex $(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6)_2$ die SO_2 -Gruppe getreten ist. Es läge somit ein Sulfon vor, was in der Unlöslichkeit in Soda auch zum Ausdruck käme. Daß aber auch in Soda lösliche Produkte entstehen können, lehrten andere Versuchsreihen, bei denen zu der mit Eis gekühlten Diazoniumsalzlösung eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure gegeben wurde. Auch hier entstand sofort ein Niederschlag, und zwar von braunroter Farbe. Als dieser mit heißer Sodalösung behandelt wurde, ging der größte Teil in Lösung, die Sodalösung war ziemlich dunkel gefärbt, beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure entstand eine braunrote Fällung, die auf weiteren Zusatz von salzsaurer Zinnchlorürlösung die für die freien Hydrazinsulfosäuren charakteristische Violettfärbung annahm. Es hatte somit die Einwirkung der wäßrigen SO_2 bei tieferer Temperatur den Diazo-N nicht abgespalten und neben einem nicht weiter untersuchten, in geringerer Menge entstandenen Produkte zur Diazosulfosäure geführt. Soviel dem einen von uns noch erinnerlich, wurden die mit R. Schäfer ausgeführten Versuche, die zu den Hydrazinsulfosäuren führten, zur Winterszeit ausgeführt, die mit SO_2 behandelten Lösungen blieben damals sehr lange stehen und so ist es möglich, daß Bedingungen erzielt wurden, bei denen nicht bloß die Diazosulfosäure, sondern sogar die Hydrazinsulfosäure sich bilden konnte. Wir haben, da unsere im Vorhergehenden geschilderten Versuche im heißesten Monate stattfanden, deshalb dieselben nicht weiter vorläufig fortgesetzt und werden bei einer späteren Gelegenheit versuchen, diesen Punkt noch aufzuklären.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der
Universität Gießen

Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäure-
abkömmlingen beim Ersatz des Sauerstoffs
durch Schwefel und über Isomerieerscheinungen
bei Thioglykolsäureabkömmlingen

Von

Otto Behaghel

(Eingegangen am 24. August 1926)

(Hierzu Tafel I)

Ostwald hat in seinen grundlegenden Arbeiten „über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben“¹⁾ auch über schwefelhaltige organische Säuren Mitteilungen gemacht, die von Lovén²⁾, Holmberg³⁾, Wegscheider⁴⁾ und anderen durch in ähnlicher Richtung liegende Arbeiten ergänzt worden sind; jedoch ist manche Frage, die sich bei der Beschäftigung mit diesem Gebiet aufdrängt, bis heute noch unbeantwortet geblieben. Ostwald hat bei seinen Leitfähigkeitsmessungen die eigentümliche Tatsache festgestellt, daß die Di-glykolsäure besser leitet als die Thio-di-glykolsäure, während im Gegensatz hierzu die Thio-glykolsäure ein größeres Leitvermögen zeigt als die Glykolsäure. Da das letztere durchaus im Einklang stand mit der Erscheinung, daß der Schwefel im allgemeinen „negativer“ wirkte als der Sauerstoff, gab er der Vermutung Ausdruck, daß die Ursache für die Abweichung von dem üblichen Verhalten des Schwefels durch besondere räumliche Verhältnisse begründet sein müsse. Ein weiterer Fall, der die Ausnahme

¹⁾ Phys. Chem. 3, 176, 247, 369 (1889).

²⁾ Phys. Chem. 13, 554 (1894).

³⁾ Dies. Journ. [2] 71, 264 (1905); 75, 169 (1907); 79, 253 (1909).

⁴⁾ Monatsh. 23, 625 (1902).

von der Regel bestätigte, war die α -Thiophensäure, die nur halb so sauer war als die gleich gebaute sauerstoffhaltige Säure, die Brenzschleimsäure.

Neuerdings hat K. Brand¹⁾ bei seinen eingehenden Untersuchungen über „Halochromie bei Triphenyl-methan- und Azoverbindungen“ festgestellt, daß der Schwefel durchaus anders wirken kann als man bisher angenommen hat: Die Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze sind erheblich weniger beständig gegen Hydrolyse als die entsprechenden Methoxytriphenyl-carboniumsalze.

Eine Untersuchung sauerstoffhaltiger und mit diesen gleichartig gebauter Verbindungen, in denen an Stelle des Sauerstoffatoms Schwefel getreten war, mußte Aufschluß darüber geben, ob der von Ostwald bei der Di-glykolsäure–Thio-di-glykolsäure und der α -Thiophensäure–Brenzschleimsäure beobachtete Einfluß des Schwefels nur eine Ausnahme darstellt oder einer bestimmten Gesetzmäßigkeit unterliegt. Ich habe daher eine Reihe teils schon bekannter, teils von mir zu diesem Zweck neu hergestellter Verbindungen auf ihr Leitvermögen geprüft.

Dabei hat sich herausgestellt, daß der Schwefel zwar an sich eine Verstärkung der sauren Eigenschaften der durch ihn substituierten Säuren bedingt, aber in dieser Beeinflussung erheblich hinter dem Sauerstoff zurückbleibt; und zwar ausnahmslos in allen zur Untersuchung gelangten Fällen. Vgl. Tabelle 1, 2 und 3. An den Schwefel tretender Sauerstoff verstärkt, wie nicht anders zu erwarten ist, die Acidität.

Tabelle 1

	<i>K</i>	<i>F</i>
Essigsäure	0,0018	
Äthoxy-essigsäure	0,0234	13,0
Phenoxy-essigsäure	0,0756	42,0
<i>o</i> -Methoxy-phenoxy-essigsäure	0,0588	32,74
<i>o</i> -Methyl-phenoxy-essigsäure	0,068	37,77
<i>m</i> -Methyl-phenoxy-essigsäure	0,066	36,66
<i>p</i> -Methyl-phenoxy-essigsäure	0,07	38,88
<i>o</i> -Chlor-phenoxy-essigsäure	0,1024	56,88
<i>p</i> -Chlor-phenoxy-essigsäure	0,09617	53,42
<i>o</i> -Nitro-phenoxy-essigsäure	0,158	87,77
<i>p</i> -Nitro-phenoxy-essigsäure	0,153	85,0
<i>p</i> -Phylen-bis-phenoxy-essigsäure	0,3764(?)	209,1(?)

¹⁾ Dies. Journ. [2] 109, 1 (1925).

Tabelle 2

	<i>K</i>	<i>F</i>
Essigsäure	0,0018	
Äthyl-mercapto-essigsäure	0,0183	10,16
Phenyl-mercapto-essigsäure	0,02971	16,5
o-Methoxy-phenyl-mercapto-essigsäure	0,01822	11,22
p-Methoxy-phenyl-mercapto-essigsäure	0,01767	9,8
o-Methyl-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,0281	15,61
m-Methyl-phenyl-mercapto-essigsäure	0,02728	15,15
p-Methyl-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,02464	13,68
o-Chlor-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,0304	16,88
p-Chlor-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,0241	13,38
o-Nitro-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,05546	30,81
p-Nitro-phenyl-mercapto-essigsäure .	0,0714(?)	39,66(?)
p-Phenylen-bis-mercapto-essigsäure .	0,04507	25,03

Anmerkung zu Tabelle 1 und 2:

K = Affinitätskonstante.

F = Faktor, der angibt, um wieviel die Essigsäure durch den Eintritt der verschiedenen Substituenten verstärkt worden ist.

Tabelle 3

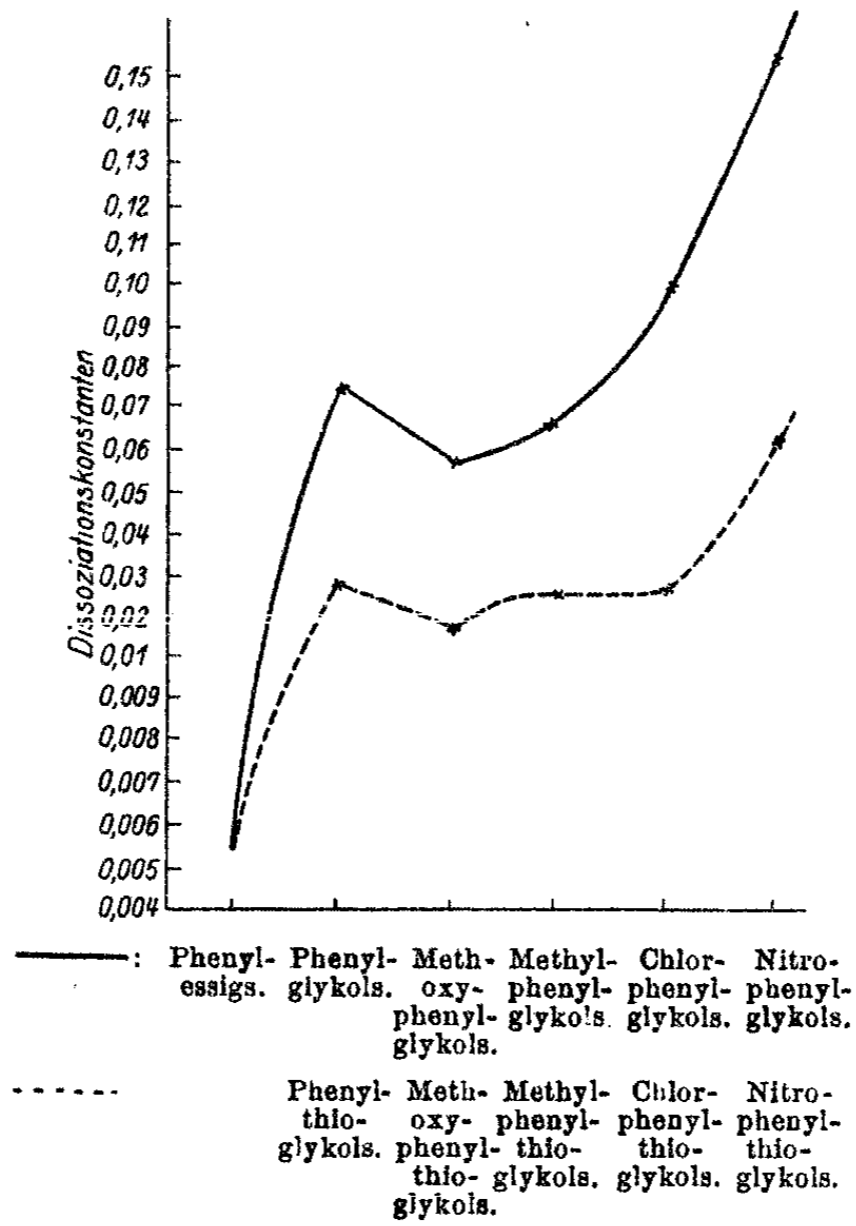
Glykolsäure-abkömmlinge	<i>A</i>	Thioglykolsäure-abkömmlinge	<i>A</i>	<i>f</i>
(Phenyllessigsäure)	(0,00556)			
Phenylglykolsäure .	0,0756	Phenyl-thioglykolsäure .	0,02971	2,54
Methoxy-phenylglykolsäure	0,05888	Methoxy-phenyl-thioglykolsäure	0,01794	3,28
Methyl-phenylglykolsäure	0,068	Methyl-phenyl-thioglykolsäure	0,02667	2,54
Chlor-phenylglykolsäure	0,09928	Chlor-phenyl-thioglykolsäure	0,02725	3,6
Nitro-phenylglykolsäure	0,1555	Nitro-phenyl-thioglykolsäure	0,06343	2,4

Anmerkung zu Tabelle 3:

A = Affinitätskonstante.

f = Faktor, der angibt, um wieviel die Glykolsäureabkömmlinge stärker sauer sind als die Thioglykolsäureabkömmlinge.

Kurve zu Tabelle 3



Die Größe der Verstärkung ist bei den verschiedenen Verbindungen eine recht unterschiedliche. So zeigt Tabelle 4, daß der Sauerstoff in der Fettreihe in geringerem Maße die Acidität beeinflusst als in der aromatischen Reihe, während bei den Schwefelverbindungen ein großer Unterschied zwischen den beiden Reihen nicht besteht.

Tabelle 4

Glykolsäure- abkömmlinge	Disso- ziations- konstante	Thioglykolsäure- abkömmlinge	Disso- ziations- konstante
(Buttersäure) . .	(0,0015)	(Buttersäure)	(0,0015)
Äthoxy-essigsäure	0,0234	Äthyl-mercapto-essigsäure	0,0183
Phenoxy-essigsäure	0,0756	Phenyl-mercapto-essigsäure	0,0297

Die Substituenten üben einen verschiedenen Einfluß auf die Säuren aus; die Methoxy- und die Methylgruppe vermindern ihre Stärke, während sie Chlor und die Nitrogruppe erhöhen. Und es tritt hier eine gewisse Gleichmäßigkeit zutage, denn die Verstärkung oder Verminderung der Acidität bei den sauerstoffhaltigen Säuren ist durchschnittlich um etwa eine Einheit größer, als die bei den schwefelhaltigen.

Aus dem Rahmen fällt, wie oben erwähnt, die Thioglykolsäure, die mit ihrer freien SH-Gruppe, im Gegensatz zur Glykolsäure, in ihren Säureeigenschaften gewisse Beziehungen zu zweibasischen Säuren zeigt. Seine Erklärung findet dies damit, daß die Mercaptane erheblich saurere Eigenschaften haben als die Hydroxylverbindungen; sie lassen sich glatt in alkoholischer Lösung titrieren, und in Verbindungen, in denen eine freie OH-Gruppe und eine freie SH-Gruppe vorhanden ist, reagiert diese stets zuerst.

Eine Messung der Thiosalicylsäure, deren Dissoziationskonstante (0,1693) 1,7 mal größer ist als die der Salicylsäure, bestätigt, daß die Säuren mit freier Mercaptogruppe denen mit freier Hydroxylgruppe an Stärke überlegen sind.

Die Thio-glykolsäure also zum Vergleich mit der Thio-di-glykolsäure, der Di-thio-glykolsäure und der Tri-thio-glykolsäure heranzuziehen, scheint mir abwegig. Richtiger dünkt es mich, den Vergleich an Säuren anzustellen, bei denen die Entfernung der beiden Carboxylgruppen voneinander ungefähr die gleiche sein muß. Das dürfte bei der Glutarsäure und Methylen-bis-thio-glykolsäure und der Adipinsäure und Phenylen-bis-thio-glykolsäure der Fall sein. Denn man darf sich wohl auf das Beispiel der Methylen-bis-thio-glykolsäure und der Phenylen-bis-thio-glykolsäure stützen und aus dem Unterschied, der zwischen den Dissoziationskonstanten der beiden Säuren besteht, schließen, daß der Phenylenrest die Carboxylgruppen etwas weiter auseinanderdrängt als der Methylenrest. Somit würde der Phenylen-bis-thio-glykolsäure zum Vergleich etwa die Adipinsäure gegenüberzustellen sein. Und Tabelle 5 zeigt, daß die beiden Schwefelatome die Säuren etwa um das Doppelte verstärken, als das eine Schwefelatom in der Phenylthio-glykolsäure die Phenyllessigsäure verstärkt.

Tabelle 5

	<i>K</i>	<i>F'</i>
Phenyl-essigsäure	0,00556	5,34
Phenyl-mercapto-essigsäure	0,02971	
Glutarsäure	0,00475	10,5
Methylen-bis thio-glykolsäure	0,0499	
Adipinsäure	0,00371	12,14
p-Phylen-bis-thio-glykolsäure	0,04507	

(*K* = Dissoziationskonstante, *F'* = Faktor, der angibt, um wieviel der Eintritt des Schwefels die Säuren verstärkt.)

Die Tatsache, daß in der Thiodiglykolsäure und der Tri-thiodiglykolsäure das jeweils hinzutretende Schwefelatom in entsprechendem Maße die Säureeigenschaften erhöht, ist wohl lediglich darauf zurückzuführen, daß die die Acidität verstärkende Kraft des Schwefels durch die größere Entfernung der beiden Carboxylgruppen voneinander teilweise ausgeglichen wird.

Wie aus den Mitteilungen von Holmberg¹⁾ hervorgeht, liegen die Verhältnisse bei doppelt gebundenem Sauerstoff und Schwefel ähnlich wie bei der Thioglykolsäure–Glykolsäure, indem die Verbindungen mit doppelt gebundenem Schwefel stärker sauer sind als die mit Sauerstoff. Die Tri-thio-carbon-glykolsäure ist 1,7 mal stärker als die Di-thio-carbon-glykolsäure, die Thioglykolsäure etwa gleichviel stärker als die Glykolsäure, nämlich 1,9 mal. Die Werte der Äthyl- α -A-di-thio-carbon-glykolsäure und der Äthyl-tri-thio-carbon-glykolsäure lassen sich gut der durch die vorliegenden Untersuchungen festgestellten Gesetzmäßigkeit einfügen, nach der die erstgenannte Säure stärker sein müßte als die zweite. Das ist tatsächlich der Fall; sie ist 2,5 mal stärker (vgl. Tabelle 6).

Die vorgenommenen Untersuchungen haben ergeben, daß der Schwefel die Acidität einer Säure durchaus nicht mehr erhöhen muß als der Sauerstoff, im Gegenteil, die die Säureeigenschaften verstärkende Kraft des zweiwertigen Schwefels bleibt erheblich hinter der des Sauerstoffs zurück. Nur

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 171 (1907).

Tabelle 6

		Dissoziationskonstante
Di-thio-carbon-di-glykolsäure . . .	$\begin{array}{l} \text{S-CH}_2\text{-COOH} \\ \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{S-CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	0,156
Tri-thio-carbon-di-glykolsäure . . .	$\begin{array}{l} \text{S-CH}_2\text{-COOH} \\ \diagup \\ \text{C=S} \\ \diagdown \\ \text{S-CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	0,26
Äthyl-a-A-di-thio-carbon-glykolsäure	$\begin{array}{l} \text{S-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C=S} \\ \diagdown \\ \text{O-CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	0,212
Äthyl-tri-thio-carbon-glykolsäure . .	$\begin{array}{l} \text{S-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C=S} \\ \diagdown \\ \text{S-CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	0,082

doppelt gebunden und in der freien Mercaptogruppe ist er dem Sauerstoff — gleichfalls doppelt gebunden und in der freien Hydroxylgruppe — in dem Einfluß auf die Erhöhung der sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe überlegen.

Interessant ist hier ein gewisser Zusammenhang mit den Tatsachen, die K. Brand in seiner früher bereits erwähnten Arbeit mitgeteilt hat. Wie hier der Schwefel die Acidität stärker herabsetzt als der Sauerstoff, so haben dort die schwefelhaltigen Triaryl-carboniumsalze, die übrigens optisch eine auffällige Übereinstimmung mit den entsprechenden Dimethylaminverbindungen aufweisen, eine bedeutend geringere Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse als die sauerstoffhaltigen.

Eine befriedigende Deutung für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit geben zu wollen, erscheint mir heute noch verfrüht. Es gilt zunächst, noch mehr experimentelles Tatsachenmaterial zu sammeln. Eines läßt sich jedoch wohl mit ziemlicher Sicherheit sagen: Obwohl die chemischen Eigenschaften zunächst durch die Atomoberfläche beeinflußt sind, so wird jedoch bei gleicher Atomoberfläche die verschiedene Größe des Ionenradius der betreffenden Elemente eine bedeutsame Rolle bei der Beeinflussung der Acidität spielen.

Und ein Vergleich gleichgebauter Säuren, bei denen an derselben Stelle im Molekül ein Austausch eingetreten ist zwischen Sauerstoff, zweiwertigem Schwefel und Selen, zeigt, daß mit steigendem Ionenradius die Acidität dieser Säuren abnimmt (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7

		Dissoziations- konstante	Ionenradius in 10^{-8} cm
Di-glykolsäure . . .	O $\begin{cases} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \text{CH}_2\text{—COOH} \end{cases}$	0,11 ¹⁾	O = 0,94 ⁴⁾
Thio-di-glykolsäure .	S $\begin{cases} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \text{CH}_2\text{—COOH} \end{cases}$	0,049 ²⁾	S = 1,06 ⁴⁾
Selen-di-glykolsäure .	Se $\begin{cases} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \text{CH}_2\text{—COOH} \end{cases}$	0,0424 ³⁾	Se = 1,09 ⁴⁾

Experimenteller Teil.

In den folgenden Leitfähigkeitstabellen bezeichnet ν die Verdünnung in Litern, μ das molekulare Leitvermögen, m den Dissoziationsgrad $\left(\frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}\right)$ und k die hieraus berechnete Dissoziationskonstante. Die Werte für μ_∞ sind entsprechend den Angaben von Ostwald geschätzt. K gibt den Mittelwert aus den Werten für 100 k an. Die Temperatur bei den Messungen betrug 25°C .

Glykolsäureabkömmlinge.

Phenyl-glykolsäure, ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—COOH}$)

Die Säure wurde dargestellt nach der Vorschrift von Fritzsche⁵⁾ und Ostwald⁶⁾ und zeigte, viermal aus Wasser

¹⁾ Ostwald, Phys. Chem. 3, 186 (1889).

²⁾ Ostwald, Phys. Chem. 3, 187 (1889).

³⁾ Lovén, Phys. Chem. 19, 456 (1896).

⁴⁾ Schätzungen von H. G. Grimm, vgl. Geiger u. Scheel, Handbuch der Physik, Bd. 22, S. 508.

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 20. 269 (1879).

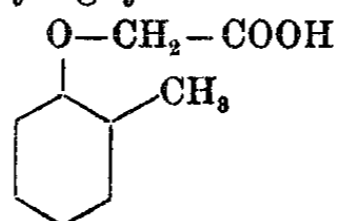
⁶⁾ Phys. Chem. 3, 184 (1889).

umgelöst, den Schmelzpunkt 96°. Das Ergebnis der Leitfähigkeitsbestimmungen stimmte mit dem von Ostwald gut überein:

$$K = 0,0754$$

$$\text{Ostwald: } K = 0,0756.$$

o-Tolyl-glykolsäure,



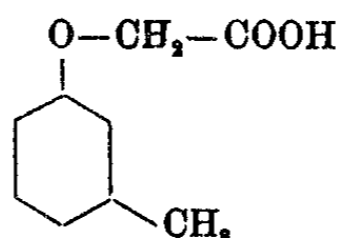
Die o-Tolyl-glykolsäure wurde nach dem Verfahren hergestellt, das Gabriel¹⁾ für die p-Tolyl-glykolsäure angibt. Sie ist bereits dargestellt worden von Oglialoro und Cannone.²⁾ Aus Wasser umkrystallisiert zeigte sie den Schmp. 151—152°.

$$\mu = 376.$$

ν	μ	100 m	100 k
256	127,35	33,86	0,06776
512	165,88	44,11	0,06802
1024	209,82	55,80	0,0688

$$K = 0,06819.$$

m-Tolyl-glykolsäure,



Die Herstellung erfolgte auf die gleiche Weise wie die der o-Verbindung. Schmp. aus Wasser: 102—103°.

$$\mu_{\infty} = 376.$$

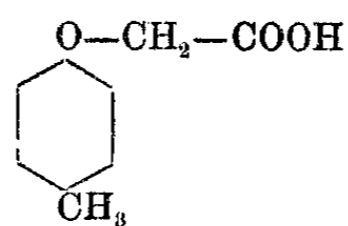
ν	μ	100 m	100 k
256	131,55	34,98	0,07354
512	170,00	45,51	0,07287
1024	212,64	56,55	0,07188

$$K = 0,06632.$$

¹⁾ Ber. 14, 923 (1881).

²⁾ Gazz. chim. 18, 511 (1888).

p-Tolyl-glykolsäure,



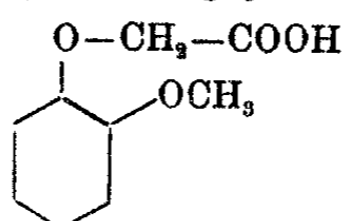
Die Säure wurde hergestellt nach den Angaben von Gabriel¹⁾ durch Eindampfen eines mit Natronlauge schwach übersättigten Gemisches von p-Kresol und Mono-chloressigsäure. Die mit Salzsäure gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisiert und hat den Schmp. 135—136°.

$$\mu_{\infty} = 376.$$

ν	μ	100 m	100 k
512	168,17	44,72	0,07068
1024	210,86	56,07	0,06985

$$K = 0,07026.$$

o-Methoxy-phenyl-glykolsäure,



Die Säure, die von Cutolo²⁾ beschrieben ist, wurde durch Eindampfen eines Gemisches von Guajakol und Chloressigsäure in natronalkalischer Lösung gewonnen und schmilzt (aus Wasser umgelöst) bei 129°.

$$\mu_{\infty} = 376.$$

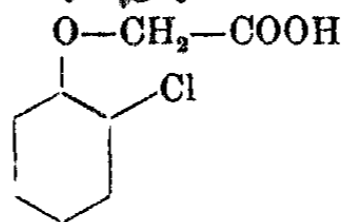
ν	μ	100 m	100 k
256	122,77	32,56	0,06142
512	157,37	41,87	0,05892
1024	196,05	52,00	0,05502

$$K = 0,05845.$$

¹⁾ Ber. 14, 923 (1881).

²⁾ Gazz. chim. 24, I, 63 (1894).

o-Chlor-phenyl-glykolsäure,



Die Säure, die bisher noch nicht bekannt war, wurde folgendermaßen bereitet: 12 g o-Chlorphenol, 10 g Monochlor-essigsäure und 8 g Natriumhydroxyd werden in 30—40 ccm Wasser gelöst und so lange im offenen Kolben gekocht, bis die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Man gibt Wasser hinzu bis zur Lösung und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Die rohe Säure wird aus heißem Wasser umgelöst, aus dem sie sich in schönen weißen Nadeln abscheidet, die bei 145—146° schmelzen.

0,13 g gaben 0,246 g CO₂ und 0,0506 g H₂O.
 0,128 g „ 0,2428 g CO₂ „ 0,0498 g H₂O.
 0,1455 g „ 0,1144 g AgCl.
 0,1339 g „ 0,1033 g AgCl.

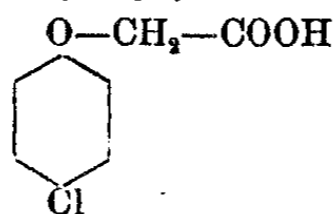
Berechnet für C ₈ H ₇ O ₃ Cl:		Gefunden:	
C	51,48	51,62	51,73 %
H	3,78	4,26	4,35 „
Cl	19,01	19,45	19,09 „

$$\mu_{\infty} = 377,5.$$

ν	μ	100 m	100 k
256	151,06	40,01	0,1038
512	193,06	51,14	0,1039
1024	234,54	62,12	0,09954

$$K = 0,1024.$$

p-Chlor-phenyl-glykolsäure,



Diese Säure ist bereits nach zwei verschiedenen Verfahren gewonnen worden. Von Michael¹⁾ durch Erwärmen von Phenoxy-essigsäure mit Phosphorpentachlorid, und von Pera-

¹⁾ Am. 9, 216 (1887).

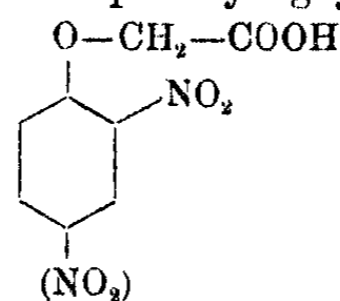
toner¹⁾ durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenoxyessigsäure. Beides sind umständliche Verfahren. Die Säure läßt sich bequem und in guter Ausbeute auf die gleiche Art herstellen wie die o-Verbindung. Sie zeigt, mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 154—155°. (Michael: 151—152°, Peratoner: 150—151°.)

$$\mu_{\infty} = 377,5.$$

ν	μ	100 m	100 k
256	147,10	38,96	0,09718
512	187,91	49,77	0,09635
1024	231,52	61,32	0,09498

$$K = 0,09617.$$

o- und p-Nitro-phenyl-glykolsäure,

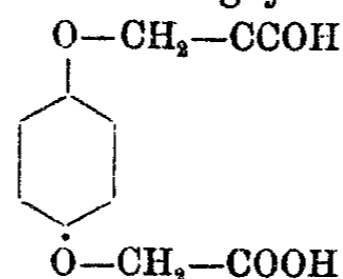


Die beiden Säuren wurden nach den Angaben von Fritzsche²⁾ bereitet; der Schmelzpunkt wurde bei beiden etwas höher gefunden, als er in der Literatur angegeben ist. o-Säure: 158° (156,5), p-Säure: 186° (183°).

Die Dissoziationskonstanten fand ich in guter Übereinstimmung mit den von Ostwald ermittelten Werten.

o-Verbindung: $K = 0,157$ (Ostwald: $K = 0,158$),
p- „ „ $K = 0,150$ („ „ $K = 0,153$).

Hydrochinon-bis-glykolsäure,



Die von Bischoff und Fröhlich³⁾ dargestellte Säure wurde durch Zusammenschmelzen von Hydrochinon mit Chlor-

¹⁾ Gazz. chim. 28, I, 239 (1898).

²⁾ Dies. Journ. [2] 20, 269 (1879).

³⁾ Ber. 40, 2797 (1907).

essigsäure gewonnen. Sie zeigte, aus Wasser umgelöst, den Schmp. 252—253° (unter Aufschäumen). (B. und Fr. 250 bis 251°.)

Die Säure löst sich recht schwer in kaltem Wasser, so daß als geringste Verdünnung die von $\frac{1}{1024}$ Mol auf den Liter gewählt werden mußte. Wohl schon hier und ausgesprochen bei der nächsthöheren Verdünnung macht sich die zweibasische Dissoziation so stark bemerkbar, daß der Wert für C bei der Verdünnung 2048 bereits über dem nach Ostwald geschätzten Wert für μ_∞ lag.

$$\mu_\infty = 375.$$

v	μ	100 m	100 k
1024	308,96	82,38	0,3764
2048	380,94	—	—

$$K = 0,3764 (?).$$

Thio-glykolsäureabkömmlinge.

Phenyl-thio-glykolsäure,
($C_6H_5-S-CH_2-COOH$).

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Ramberg¹⁾ aus Thiophenolnatrium und Chlor-essigsäure gewonnen und zeigte nach öfterem Umkrystallisieren den Schmp. 63—64°. (R. 61—62°.)

$$\mu_\infty = 378.$$

v	μ	100 m	100 k
256	91,12	24,10	0,0299
512	121,71	32,17	0,02986
1024	158,13	41,83	0,02938

$$K = 0,02971.$$

o-Tolyl-thio-glykolsäure

Die Herstellung erfolgte nach Friedländer und Chwala²⁾ durch Einwirkung von Thio-glykolsäure auf o-Toluol-diazoniumchlorid und durch Verkochen der entstandenen o-Tolyl-diazothioglykolsäure. Aus Wasser: Schmp. 108—109°.

¹⁾ Phys. Chem. 34, 562 (1900).

²⁾ Monatsh. 28, 267 (1907).

$$\mu_{\infty} = 376.$$

ν	μ	100 m	100 k
512	118,37	31,48	0,02825
1024	154,81	41,17	0,02814

$$K = 0,02819.$$

m-Tolyl-thio-glykolsäure

Die Verbindung wird erwähnt im D.R.P. 241910 (Kalle u. Co.) als zur Herstellung von Küpenfarbstoffen benutzt, jedoch werden keine näheren Angaben gemacht. Ich habe sie hergestellt durch Einwirkung von m-Thiokresol, das nach Leukart¹⁾ aus m-Toluidin gewonnen worden war, auf Chlor-essigsäure in Gegenwart von Natronlauge (analog der Darstellung der Phenyl-thio-glykolsäure). Aus Wasser umkrystallisiert bildet sie schöne weiße Nadeln vom Schmp. 103—104°.

4,557 mg gaben 9,96 mg CO₂ und 2,30 mg H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂ S:		Gefunden:
C	59,30	59,6 %
H	5,53	5,56 „

$$\mu_{\infty} = 376.$$

ν	μ	100 m	100 k
512	116,72	31,04	0,02729
1024	153,01	40,69	0,02726

$$K = 0,02728.$$

p-Tolyl-thio-glykolsäure.

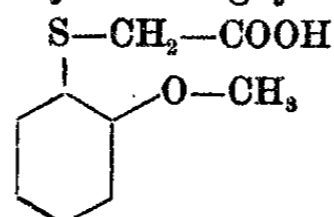
Die Darstellungsweise entspricht der der o-Verbindung (siehe dort). Aus Wasser: Schmp. 95°.

$$\mu_{\infty} = 376.$$

ν	μ	100 m	100 k
1024	147,92	39,18	0,02464

$$K = 0,02464.$$

o-Methoxy-phenyl-thio-glykolsäure,



¹⁾ Dies. Journ. [2] 41, 189 (1890).

Die Säure war noch nicht bekannt und wurde folgendermaßen dargestellt. 12,3 g frisch destilliertes o-Anisidin ($\frac{1}{10}$ Mol) werden mit 30 ccm heißen Wassers vermengt und 25 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Man läßt auf Handwärme erkalten und gibt nun so viel Eis zu, bis die Temperatur unter 0° gefallen ist und noch Eisstückchen vorhanden sind. Dann versetzt man rasch unter sehr gutem Rühren mit 7 g 100 prozent. Natriumnitrit, die in 30 ccm Wasser gelöst sind.

Zu der gut gekühlten Diazoniumlösung (es müssen unbedingt noch Eisstücke da sein) gibt man unter gutem Umschwenken 20 g in 50 ccm Wasser gelöstes äthyl-xanthogen-saures Kalium in kleinen Anteilen hinzu. Es scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, der sehr schnell und unter guter Kühlung (sonst Explosionsgefahr!) abgenutscht und sofort in 250 ccm Wasser suspendiert wird. Man erwärmt das Gemisch so lange auf dem Wasserbad, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Am Boden des Gefäßes sammelt sich ein schweres rotbraunes Öl, das, ohne besonders gereinigt zu werden, mit Ätzkali in alkoholischer Lösung verseift wird. Die Verseifung ist nach 8—10 Stunden sicher beendet. Es setzen sich an der Kolbenwand nach dem Erkalten dicke rotbraune Krusten ab. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit der berechneten Menge monochlor-essigsäurem Natrium so lange im offenen Kolben gekocht, bis die Flüssigkeit zu stoßen beginnt. Man verdünnt mit Wasser bis zur klaren Lösung und fällt die rohe Säure mit Salzsäure aus.

Sie ist kalt löslich in Chloroform, heiß in Wasser, Alkohol, Benzin und Benzol. Aus Benzin scheidet sie sich in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. $114\text{--}115^{\circ}$ ab.

0,128 g gaben 0,1468 g BaSO_4 .
0,1227 g „ 0,1456 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$:
S 16,17

Gefunden:
15,75 16,29%

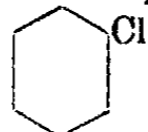
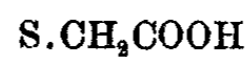
Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, weshalb die Messungen mit $\frac{1}{1024}$ Mol Verdünnung begonnen werden mußten.

$$\mu_{\infty} = 376.$$

ν	μ	100 m	100 k
1024	134,63	35,80	0,0195
2048	166,55	44,29	0,0171

$$K = 0,01822.$$

o-Chlor-phenyl-thio-glykolsäure,



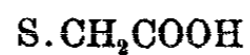
Die Säure wurde dargestellt über die Chlor-phenyl-diazo-thio-glykolsäure nach den Angaben von Friedländer und Chwala¹⁾ und aus o-Chlorthiophenol, das aus Chloranilin gewonnen wurde. Aus Wasser: Schmp. 112°.

$$\mu_{\infty} = 377,5.$$

ν	μ	100 m	100 k
512	127,9	33,88	0,0339
1024	152,86	40,49	0,0296

$$K = 0,0304.$$

p-Chlor-phenyl-thio-glykolsäure,



Darstellung wie bei der o-Verbindung. Aus Wasser: Schmp. 105°.

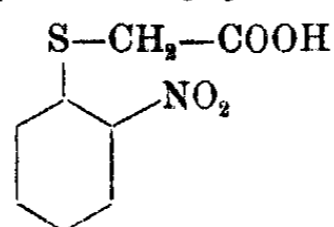
$$\mu_{\infty} = 377,5.$$

ν	μ	100 m	100 k
512	116,5	30,86	0,0269
1024	140,01	37,08	0,0213

$$K = 0,0241.$$

¹⁾ Monatsh. 28, 272 (1907).

o-Nitro-phenyl-thio-glykolsäure,



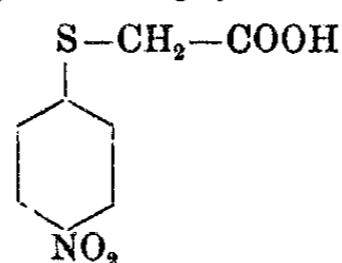
Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung der Säure. Einmal die allerdings nicht sehr ergiebige, aber schöne Methode nach Friedländer und Chwala¹⁾ durch Einwirkung von Thioglykolsäure auf Nitro-chlor-benzol, dann die von Claass²⁾ durch Kochen von Nitro-thio-phenol mit Chlor-essigsäure. Aus Wasser: Schmp. 164—165°. (Fr. u. Chw. 162—164°.)

$$\mu_{\infty} = 374.$$

ν	μ	100 m	100 k
1024	200,59	53,63	0,06058
2048	233,1	62,82	0,05034

$$K = 0,05546.$$

p-Nitro-phenyl-thio-glykolsäure,



Die Darstellung entspricht der der o-Verbindung. Aus Wasser: Schmp. 156—157°.

$$\mu_{\infty} = 376.$$

ν	μ	100 m	100 k
512	164,6	43,77	0,07571
1024	202,92	54,23	0,06284

$$K = 0,06927$$

¹⁾ Monatsh. 28, 270 (1907).

²⁾ Ber. 45, 750 (1912).

Phenyl-thionyl-glykolsäure,
(C₆H₅-SO-CH₂-COOH)

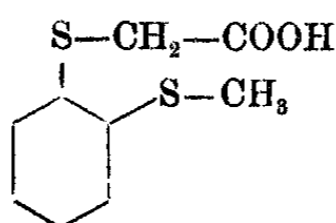
Pummerer¹⁾ hat die Säure gewonnen durch Oxydation von Phenyl-thio-glykolsäure mit Perhydrol. Aus Essigester: Schmp. 116°.

$$\mu_{\infty} = 377$$

ν	μ	100 <i>m</i>	100 <i>k</i>
256	198,79	52,72	0,2297
512	239,94	63,64	0,2176
1024	276,59	73,36	0,1973

$$K = 0,2148$$

o-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure,

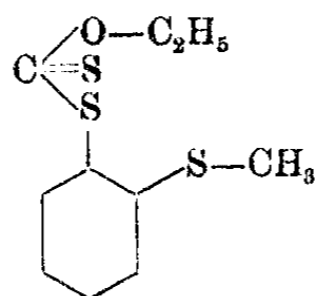


Die Säure — bis jetzt unbekannt — wurde auf folgendem Wege gewonnen: 8 g *o*-Amino-thio-anisol werden auf die bei der *o*-Methoxy-phenyl-thio-glykolsäure angegebene Weise diazotiert (11 ccm konzentrierte HCl, 4 g NaNO₂ in 20 ccm Wasser). Die Diazoniumlösung fügt man portionsweise zu einer auf 70—80° erwärmten Lösung von 10 g äthyl-xanthogensaurem Kali in 50 ccm Wasser, der essigsaures Natrium zugegeben worden ist.

Man mische unter keinen Umständen die Diazoniumlösung und die des äthyl-xanthogensauren Kaliums kalt zusammen: Eine Explosion ist dabei unvermeidbar. Es ist mir nur ein einziges Mal gelungen, die bei der Umsetzung entstehende Diazoverbindung zu erhalten; sie stellt einen gelb-orangefarbenen Niederschlag dar, der sich abnutschen und auswaschen ließ. In allen anderen Fällen traten Explosionen von außergewöhnlicher Heftigkeit ein, die die Gefäße, in denen die Darstellung vorgenommen wurde, völlig zertrümmerten. Auch ist es nicht zu empfehlen, in größeren Portionen zu arbeiten.

¹⁾ Ber. 42, 2286 (1909).

Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich der Ester



als schweres braunes Öl ab. Nach dem Erkalten wird das überstehende Wasser abgegossen, und der Ester mit alkoholischem Kali verseift. Nach einiger Zeit des Kochens scheiden sich Krystalle ab, die Verseifung ist je nach der Menge nach 6—10 Stunden beendet.

Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit nicht zuviel Wasser und der berechneten Menge monochloressigsauren Natriums versetzt und im offenen Kolben so lange gekocht, bis die Flüssigkeit zu stoßen beginnt. Man verdünnt mit Wasser, filtriert und fällt mit Salzsäure die rohe Säure aus, die sich zunächst ölig-harzig abscheidet, nach kurzer Zeit aber fest wird. Das hellbraune, pulverige Rohprodukt entsteht in einer Ausbeute von 60—70% der Theorie.

Die Säure ist kalt löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester. Heiß ziemlich leicht löslich in Benzin und Benzol, weniger gut in Wasser.

Man krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um und erhält die Säure in sehr schönen, zentimeterlangen, weißen Nadeln vom Schmp. 120°. Auch eine Mischung von Benzin und Benzol im Verhältnis 2:1 eignet sich als Umlösungsmittel.

4,09 mg gaben 7,575 mg CO₂ und 1,86 mg H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂ S ₂ :		Gefunden:
C	50,43	50,48 %
H	4,7	5,0 „

$$\mu_{\infty} = 376$$

ν	μ	100 <i>m</i>	100 <i>k</i>
1024	133,87	35,60	0,01922
2048	165,83	44,10	0,01699

$$K = 0,01810$$

p-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure,



Die Säure wurde auf die gleiche Weise gewonnen wie die o-Verbindung. Aus Benzol oder aus Wasser umkrystallisiert scheidet sie sich in weißen Nadeln vom Schmp. 106 bis 107° ab.

4,345 mg gaben 8,035 mg CO₂ und 1,735 mg H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₃ S ₂ :		Gefunden:
C	50,48	50,45 %
H	4,7	4,47 „

$$\mu_{\infty} = 376$$

ν	μ	100 m	100 k
1024	132,46	35,22	0,01871
2048	164,57	43,76	0,01663

$$K = 0,01767$$

p-Amino-thio-phenyl-glykolsäure

Die Aminosäure kann man in der üblichen Weise durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure gewinnen oder, wie Friedländer und Chwala¹⁾ angeben, mit Eisen und Essigsäure. Sehr gut hat sich die von K. Brand²⁾ für die partielle Reduktion von Polynitrokörpern angegebene Methode der Reduktion mit NaSH bewährt, die bei bequemer Arbeitsweise gute Ausbeuten liefert.

²/₁₀ Mol (42,6 g) p-Nitro-phenyl-thio-glykolsäure werden in 100 ccm Alkohol heiß gelöst und dazu eine konzentrierte Lösung von 8 g NaOH gegeben. Zu der braunroten Flüssigkeit gibt man in kleinen Anteilen eine Lösung von 12 g NaOH in 100 ccm Wasser, die mit H₂S gesättigt ist. Nach 1—2 stündigem Kochen verdünnt man mit 250 ccm Wasser, versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und kocht ¹/₂ Stunde. Den

¹⁾ Friedländer u. Chwala, a. a. O.

²⁾ K. Brand, dies. Journ. [2] 74, 469 (1906).

sich etwa abscheidenden Niederschlag, der aus unverändert gebliebener Nitroverbindung und Schwefel besteht, filtriert man ab. Das klare Filtrat wird einige Zeit mit Tierkohle gekocht, heiß filtriert und mit Natronlauge neutralisiert, worauf sich — meist sofort — die Aminosäure abzuscheiden beginnt.

Die schon recht reine Säure löst man aus heißem Wasser um. Sie scheidet sich in feinen weißen Nadeln ab, die den Schmp. 196—197° zeigen.

Die Ausbeuten schwanken, betragen aber im Durchschnitt 80—90% der Theorie.

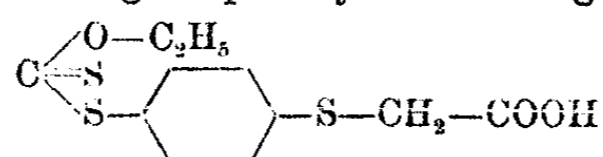
Die wäßrige Lösung der Säure zersetzt sich im Elektrodengefäß, sie ist nach einiger Zeit violettbraun gefärbt. Der Wert für die Dissoziationskonstante ist daher sehr unzuverlässig.

$$\mu_{\infty} = 376,5$$

v	μ	100 m	100 k
512	29,47	7,82	0,001298
1024	43,97	11,67	0,001508

$$K = 0,001403$$

p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thio-glykolsäure,



Die Säure, die ebenso wie die weiterhin beschriebenen Verbindungen noch nicht bekannt war, wurde auf folgende Art hergestellt:

9 g p-Amino-phenyl-thio-glykolsäure ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 25 ccm Wasser gelöst und dazu 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Man kühlt unter Rühren auf 0° bis -5° ab und gibt schnell eine Lösung von 3,5 g 100 prozent. Natriumnitrit hinzu. Unter ständigem sehr gutem Rühren gießt man zu der Diazoniumlösung eine eiskalte Lösung von 8,5 g äthyl-xanthogensaurem Kalium in 20 ccm Wasser. Die Lösung wird nur in kleinen Anteilen eingetragen, und zwar fügt man nach Zugabe der ersten Portion die nächste erst dann zu, wenn die sich zunächst bildenden schaumigen, harzigen Klumpen in der Lösung durch das Rühren ganz fein verteilt worden sind.

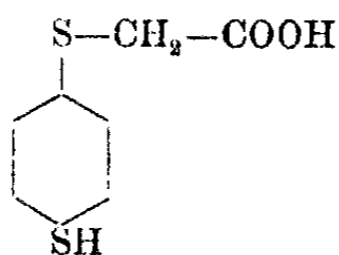
Beobachtet man diese Maßregel nicht, so besteht die Gefahr, daß sich die gebildete Verbindung plötzlich explosionsartig zersetzt. Man achte auch darauf, daß während des Umsetzungsvorganges in der Lösung immer einige Eisstücke herumswimmen, und die Temperatur nicht über $+5^{\circ}$ steigt. Je kälter die Lösung, desto besser. Ist die Lösung des äthyl-xanthogensauren Kaliums vollständig zugegeben, so wird die anfänglich bräunliche Abscheidung allmählich schön eigelb. Man rührt noch etwa eine halbe Stunde und filtriert dann den Niederschlag schnell durch eine vorgekühlte Nutsche und wäscht mit Eiswasser nach. Der Niederschlag wird sofort in 150 ccm Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade so lange erwärmt bis kein Stickstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten scheidet sich die rohe Säure fest ab. (Die Ausbeute beträgt etwa 70 bis 80% der Theorie). Die Säure bildet, aus Benzin umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 101 bis 102° .

Ganz im Gegensatz zu der Darstellung der o-Methylmercapto-phenyl-thio-glykolsäure gelingt es in diesem Falle unter Beobachtung der angegebenen Bedingungen stets, die Diazoverbindung, die verhältnismäßig wenig explosibel ist, in festem Zustande zu isolieren.

4,19 mg gaben 7,08 mg CO_2 und 1,525 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_3$:		Gefunden:
C	45,8	46,1 %
H	4,19	4,1 „

Thio-hydrochinon-mono-essigsäure,



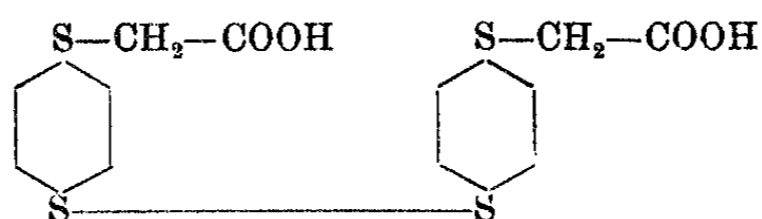
Aus der p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thio-glykolsäure entsteht durch Verseifung die Thio-hydrochinon-mono-essigsäure. Man verseift in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Ätzkali; die Reaktion ist, je nach der angewandten Menge, nach 3—6 Stunden beendet. Die Lösung wird mit wenig Wasser versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat

fällt auf Zusatz von Salzsäure das Mercaptan aus, das in reinem Zustande einen zwar nicht angenehmen, aber nicht besonders starken Geruch hat. Es wird sofort im Vakuum-exsiccator getrocknet und aus einer Benzin-Benzolmischung umkrystallisiert. Feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 108,5 bis 109,5°.

4,12 mg gaben 7,24 mg CO₂ und 1,69 mg H₂O.
 3,915 mg „ 6,89 mg CO₂ „ 1,512 mg H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₂ S ₂ :		Gefunden:	
C	47,96	47,94	48,01 %
H	4,03	4,5	4,32 „

p,p'- Bis-thio-glykolsäure-diphenyl-disulfid,



Durch eine möglichst konzentrierte natronalkalische Lösung der Thio-hydrochinon-mono-essigsäure wird so lange Luft durchgesaugt, bis sich ein gelblichweißer Niederschlag abscheidet, der abgenutscht und in Wasser durch schwaches Erwärmen in Lösung gebracht wird. Durch Salzsäure wird das Disulfid als rein weißes, teilweise krystallinisches Pulver abgeschieden.

Beim Befeuchten mit Natronlauge wird es intensiv gelb gefärbt, ohne sich jedoch sofort zu lösen. Erst auf Zusatz von mehr Lauge und eventuell schwaches Erwärmen geht das Natriumsalz farblos in Lösung, aus der durch Mineralsäuren das Disulfid wieder ausgefällt wird.

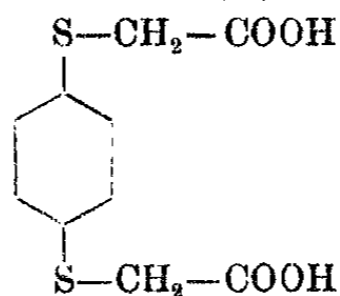
Es ist sehr schwer löslich in kaltem wie in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Essigester, gut in heißem Essigester, Ameisensäure und Pentachloräthan.

Aus Essigester scheidet sich das Disulfid (eventuell Fällung der Mutterlauge mit Petroläther) in feinen, weißen Nadelchen ab, die den Schmp. 166,5° zeigen.

4,2 mg gaben 7,48 mg CO₂ und 1,286 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₄ S ₄ :		Gefunden:	
C	48,19	48,5	%
H	3,54	3,42	„

p-Phenylen-bis-thio-glykolsäure,



Um diese Verbindung darzustellen, ist es nicht nötig, die p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thio-glykolsäure zu reinigen und die Thio-hydrochinon-mono-essigsäure zu isolieren; es genügt, das Rohprodukt der ersteren mit alkoholischem Kali zu verseifen. Man destilliert den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge chloressigsauren Natriums und kocht so lange im offenen Kolben, bis die Flüssigkeit zu stoßen beginnt. Man fügt so viel Wasser hinzu, daß gerade Lösung eintritt, filtriert und füllt mit Salzsäure die entstandene Säure aus, die nach dem Trocknen ein hellbraunes Pulver darstellt.

Sie ist kalt löslich in Alkohol, heiß gut löslich in Ameisensäure, Eisessig, Amylacetat, ziemlich gut in Wasser.

Die Säure tritt in zwei isomeren Formen auf, und zwar in einer gelben und einer farblosen Modifikation. Die beiden Isomeren lassen sich wechselweise leicht ineinander überführen. Beim Umlösen des Rohproduktes aus heißem Wasser können sich unter bestimmten Bedingungen beide Formen nebeneinander abscheiden.

Farblose Modifikation

Aus heißem Wasser scheidet sich die Verbindung farblos ab. Aus der gelben Form erhält man die farblose durch Umlösen aus heißem Wasser oder durch Ausfällen mit Salzsäure aus einer alkalischen Lösung der gelben Form, die sich in Alkali farblos löst. Schmp. 210—214°.

0,1389 g gaben 0,2551 g BaSO₄.

Berechnet für C₁₀H₁₀O₄S₂:

S 24,83

Gefunden:

25,22 %

Gelbe Modifikation

Das Rohprodukt löst sich in Ameisensäure zunächst schwach gelb, nach längerem Erhitzen wird die Farbe tief gelb

bis gelbbraun. Beim Erkalten scheiden sich schön gelbe Krystalle ab, die bei 208—209° sintern, um dann bei 214° zu schmelzen. Es ist also anzunehmen, daß zwischen 209° und 214° die Umwandlung der gelben Form in die farblose vor sich geht. Die gelbe Modifikation löst sich farblos in Alkali. Durch Umlösen der farblosen Form aus Ameisensäure erhält man stets die gelbe.

0,1013 g gaben 0,1867 g BaSO₄.

Berechnet für C₁₀H₁₀O₄S₂:

S 24,83

Gefunden:

25,32 %

Um festzustellen, ob bei 214° ein Mischschmelzpunkt vorliegt, wurden einige Schmelzflüsse unter dem Mikroskop untersucht. Beim Schmelzen der gelben Form kann man weiße neben gelben Schmelztröpfchen wahrnehmen, im allgemeinen erscheint jedoch die Schmelze rein gelb. Es krystallisieren stets beide Formen nebeneinander aus, und zwar immer die gelbe Form zuerst. Beim Erhitzen der gelben Form bis knapp zum Schmelzen wird diese unter Beibehalten der Krystallstruktur (mit dem bloßen Auge betrachtet) weiß. Unter dem Mikroskop kann man noch einen schwachen gelben Schimmer erkennen. Wir haben also ein Gemisch von viel weißer und wenig gelber Form. Beim Erkalten bleibt die weiße Farbe bestehen, die gelbe Form bildet sich nicht zurück.

Die weiße Modifikation kann weiß schmelzen und weiß erstarren. Jedoch ist mir dies nur ein einziges Mal, und zwar das allererste Mal geglückt. Bei allen späteren Schmelzversuchen sind die beiden Modifikationen nebeneinander auskrystallisiert.

Durch Schmelzversuche an o-Methyl-mercapto-phenyl-thioglykolsäure und einigen anderen in dieser Arbeit neu beschriebenen Verbindungen wurde festgestellt, daß bei ihnen zwar keine makroskopisch erkennbare Isomerie vorliegt, aber wohl ein „kryptochemischer“ Polymorphismus.¹⁾ (Die auf Tafel I beigefügten Mikroaufnahmen zeigen einige Beispiele.)

Hinsberg²⁾ hat bei seinen isomeren Schwefelverbindungen durch Belichtung eine Form in die andere überführen können.

¹⁾ K. Schaum, Schaeling u. Klausling, Ann. Chem. 411, 161 ff. (1916).

²⁾ Ber. 39, 2427 (1906).

Versuche, die in dieser Richtung angestellt worden sind, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Bei der Belichtung einer wäßrigen Lösung der weißen Form trat nach einer Stunde Belichtung eine starke Trübung auf, die Lösung machte einen kolloiden Eindruck. Nach weiterer Belichtung — im ganzen 6 Stunden — wurde die Trübung immer stärker, bis sich schließlich ein feiner gelblichweißer Niederschlag ausschied. Die Klärung dieser Verhältnisse muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Da die Säure in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, mußte bei der Messung der Leitfähigkeit mit $\frac{1}{2048}$ Mol Verdünnung begonnen werden, so daß sich die zweibasische Dissoziation bereits bemerkbar macht.

$$\mu_{\infty} = 375$$

v	μ	100 m	100 k
2048	224,51	59,86	0,04321
4096	272,95	72,78	0,04694

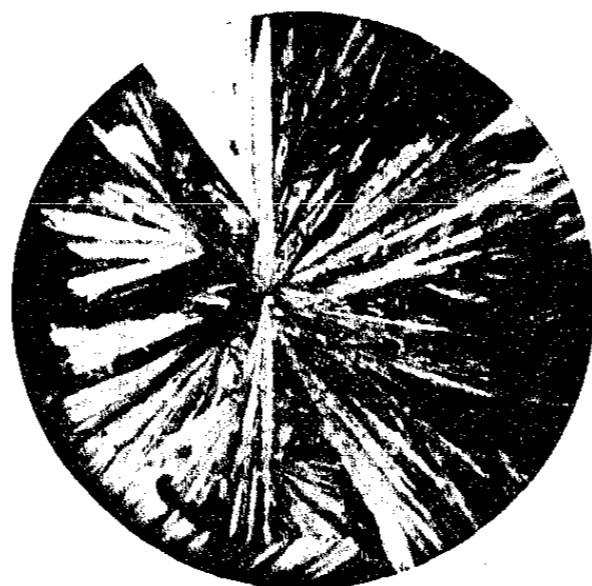
$$K = 0,04507$$



p-Phenylene-bis-thio-glykolsäure



o-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure



o-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure

Otto Behaghel

B. U.
ORSONY

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Marburg

Über Ringsprengung und Ringbildung bei
Cumarandienderivaten

Von

K. v. Auwers und **W. Herbener**

(Eingegangen am 26. August 1926)

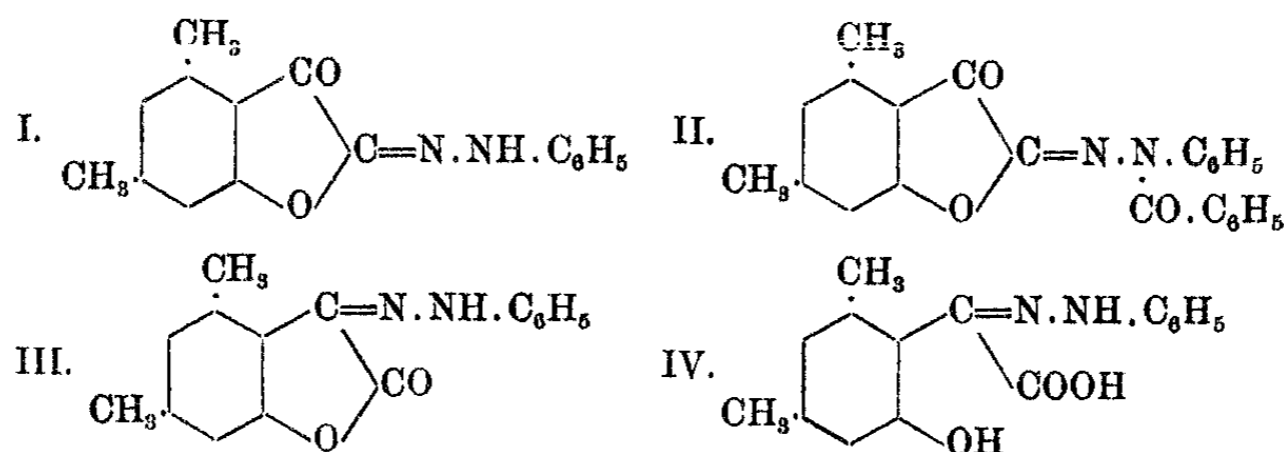
In früheren Untersuchungen¹⁾ hat der eine von uns mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß sowohl bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf phenolartige Substanzen, als auch bei der Kondensation von Chinonen und ortho-Diketonen mit Hydrazinen je nach der Natur der Stammsubstanz bald Oxyazokörper, bald Ketohydrazone entstehen. In der Absicht, einige ergänzende Versuchsreihen, die geplant, aber wegen anderer Arbeiten liegen geblieben waren, auszuführen, begannen wir die Umsetzung von Diazoverbindungen mit Cumaranonen und von Hydrazinen mit Cumarandionen erneut zu studieren.

Es war früher²⁾ u. a. beobachtet worden, daß der aus 5-Methyl-cumaranon und Phenyl diazoniumchlorid entstehende Körper aller Wahrscheinlichkeit nach ein Phenylhydrazon ist, doch konnte dies nicht streng bewiesen werden, da die Darstellung von Acylderivaten, deren reduktive Spaltung die gewünschte Entscheidung gebracht haben würde, nicht gelang. Wir gingen daher diesmal vom 4,6-Dimethyl-cumaranon aus, in der Hoffnung, daß bei dessen Derivaten die nötigen Versuche durchführbar sein würden; zugleich sollte geprüft werden, ob die beiden zum Ringsauerstoff meta-ständigen Methylgruppen etwa, wie bei anderen Reaktionen, eine besondere Wirkung ausüben.

¹⁾ Ann. Chem. 359, 336 (1908); 360, 11 (1908); 378, 210 (1910); 381, 265 (1911).

²⁾ Ann. Chem. 381, 268 (1911).

Bei der Kuppelung dieses Cumaranon mit Diazobenzolchlorid entstand ein orangeroter Körper, dessen Acylierung anfangs gleichfalls Schwierigkeiten bereitete, jedoch ließ er sich schließlich unter geeigneten Bedingungen glatt in ein Benzoylderivat überführen. Schon die Tatsache, daß diese Substanz fast farblos war, ließ in ihr ein Phenylhydrazonderivat vermuten, und tatsächlich lieferte sie bei vorsichtiger Reduktion ausschließlich Benzanilid, ohne eine Spur von Anilin. Daraus folgt auf Grund der früher festgestellten Gesetzmäßigkeiten, daß das Kondensationsprodukt und seine Benzoylverbindung den Formeln I und II entsprechen.

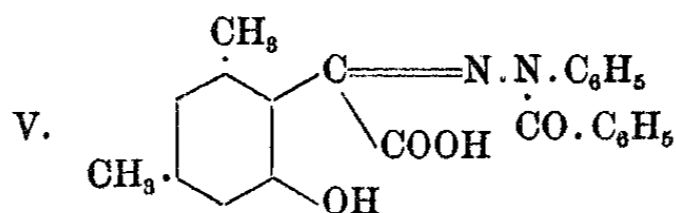


Daß das Phenylhydrazon I sich nicht, wie das entsprechende 5-Monomethylderivat, durch überschüssiges Phenylhydrazin in ein Osazon verwandeln ließ, beruht vermutlich auf der hindernden Wirkung des in 4-Stellung befindlichen Methyls.

Um auch das isomere β -Derivat III kennen zu lernen, kondensierte man das 4,6-Dimethyl-cumarandion mit Phenylhydrazin. Das Reaktionsprodukt ähnelte in allen Stücken der früher dargestellten analogen 5-Methylverbindung, insbesondere spaltete es bei der Behandlung mit alkoholischer Lauge den Furanring auf und ging in das Phenylhydrazon der freien 4,6-Dimethyl-2-oxy-phenyl-glyoxylsäure (IV) über. Daß dieses wenig beständig ist, indem es sich leicht unter Abspaltung von Wasser in die bicyclische Verbindung III zurückverwandelt, steht im Einklang mit zahlreichen früheren Beobachtungen, nach denen zum Phenolhydroxyl meta-ständiges Methyl den Ringschluß fördert.

Um so unerwarteter war das Verhalten des zweifach methylierten Cumarandions gegen *as*-Benzoyl-phenylhydrazin, denn an Stelle des normalen Kondensationsproduktes erhielt

man das Benzoyl-phenylhydrazon der Dimethyl-oxy-phenyl-glyoxylsäure (V). Trotz der Abwesenheit von Alkali



war somit der Furanring gesprengt worden, während das β -Benzoyl-phenylhydrazon des 5-Methyl-cumarandions ein ganz beständiger Körper ist. Da in der Literatur bereits ähnliche Beobachtungen von anderer Seite¹⁾ über auffallende Unbeständigkeit gewisser Derivate von Cumarandionen vorliegen, hielten wir es für angezeigt, uns etwas näher mit diesen Erscheinungen zu beschäftigen.

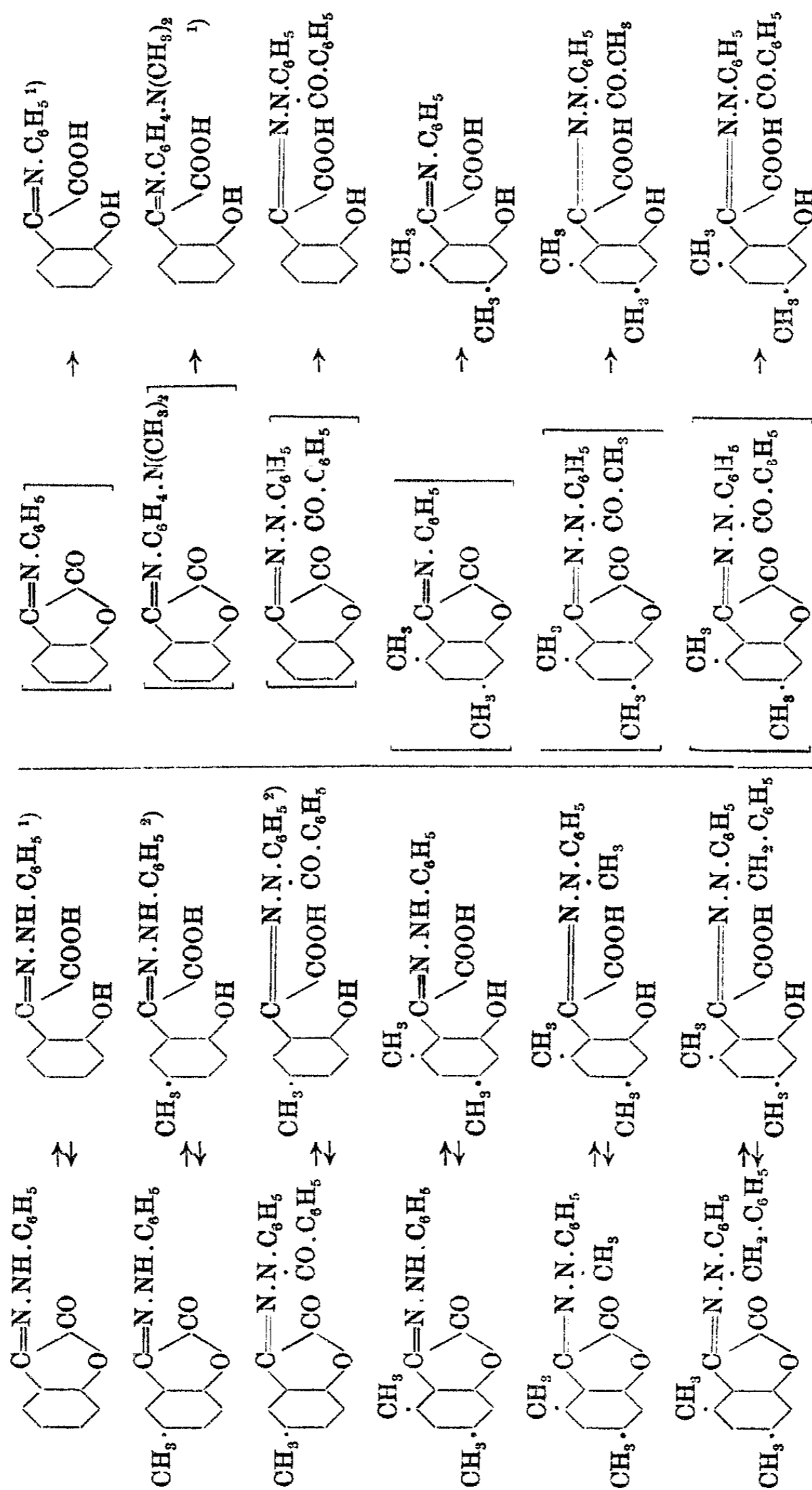
Die Einzelheiten unserer Versuche finden sich im experimentellen Teil. Hier geben wir zunächst — unter Fortlassung einiger komplizierterer Substanzen — einen tabellarischen Überblick (S. 316) über die auf diesem Gebiet bis jetzt gemachten Feststellungen; die Formeln von Verbindungen, die nicht isoliert werden konnten und deren Existenzfähigkeit daher zweifelhaft erscheint, sind in Klammern gesetzt worden.

Zur näheren Erläuterung der Tabelle sei folgendes bemerkt:

Die Phenylhydrazone des nicht- und des zweifach-methylierten Cumarandions werden von alkoholischer Lauge sofort aufgespaltet, und ebenso leicht verwandeln sich umgekehrt die entstandenen Säuren in die Lactone zurück. Dagegen wird im Phenylhydrazon des einfach methylierten Cumarandions der Furanring nur allmählich aufgesprengt, und entsprechend zeigt die Säure geringere Neigung, das Lacton zurückzubilden. Ähnlich scheinen sich die zugehörigen Benzoylderivate zu verhalten, doch ließen sich hier die gegenseitigen Umwandlungen weniger genau verfolgen, da die Benzoylgruppe leicht abgespaltet wird, und dadurch Nebenreaktionen auftreten. Leichte Verseifbarkeit ist übrigens für alle diese Acylverbindungen charakteristisch.

Noch leichter scheinen die Methyl- und Benzyl-phenylhydrazone des Diketons und der Säure ineinander über-

¹⁾ Fries u. Pfaffendorf, Ber. 45, 154 (1912).



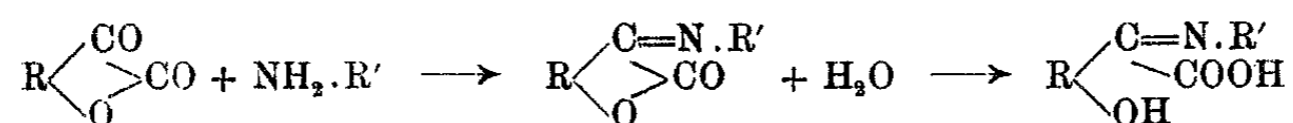
¹⁾ Fries u. Pfaffendorf, a. a. O., S. 157f.

²⁾ Auwers u. Apitz, Ann. Chem. 381, 270 ff. (1911).

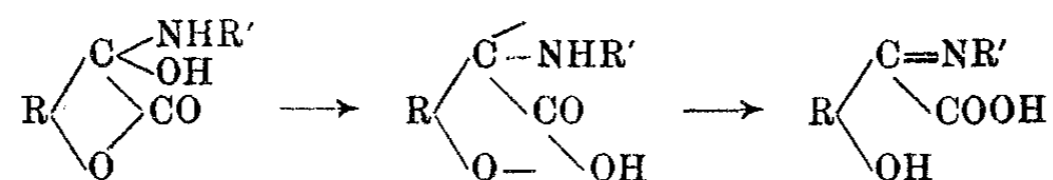
zugehen. Bei der Methylverbindung genügt die Berührung mit etwas Alkohol und Alkali, um den Ring zu sprengen, aber die Oxyglyoxylsäure liefert umgekehrt bereits freiwillig das Lacton zurück. Die Benzyl-phenylhydrazone ließen sich überhaupt nicht in reinem Zustand gewinnen; die Analysen der Präparate deuteten darauf hin, daß diese Gemische von mono- und bicyclischer Substanz darstellten, beide Körper also anscheinend einem Gleichgewicht untereinander zustreben.

Was die zweite Reihe der Kondensationsprodukte angeht, so haben bereits Fries und Pfaffendorf gezeigt, daß aus dem einfachsten Cumarandion und Anilin oder p-Dimethylamino-anilin auch in wasserfreien Medien nicht die Derivate des Diketons, sondern der Oxy-glyoxylsäure entstehen, und diese Säuren sich selbst durch kräftige, wasserentziehende Mittel nicht in ihre Lactone verwandeln lassen. Das gleiche trifft auch für die von uns untersuchten Fälle zu. Hinzugefügt sei noch, daß nach Fries auch aus o-Phenylendiamin und Cumarandion unter Ringsprengung ein Säurederivat gebildet wird.

Ob sich die Bildung der monocyclischen Verbindungen in zwei Phasen vollzieht nach dem Schema:



ist fraglich. Näher liegt vielleicht die Annahme, daß sich der ganze Vorgang intramolekular abspielt, etwa in folgender Weise:

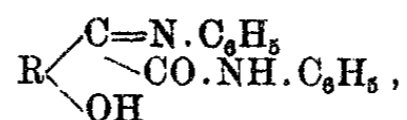


Daß die Reaktionsprodukte tatsächlich Anile und Hydrazone von Oxy-phenyl-glyoxylsäuren und nicht etwa deren Anilide und Hydrazide sind:

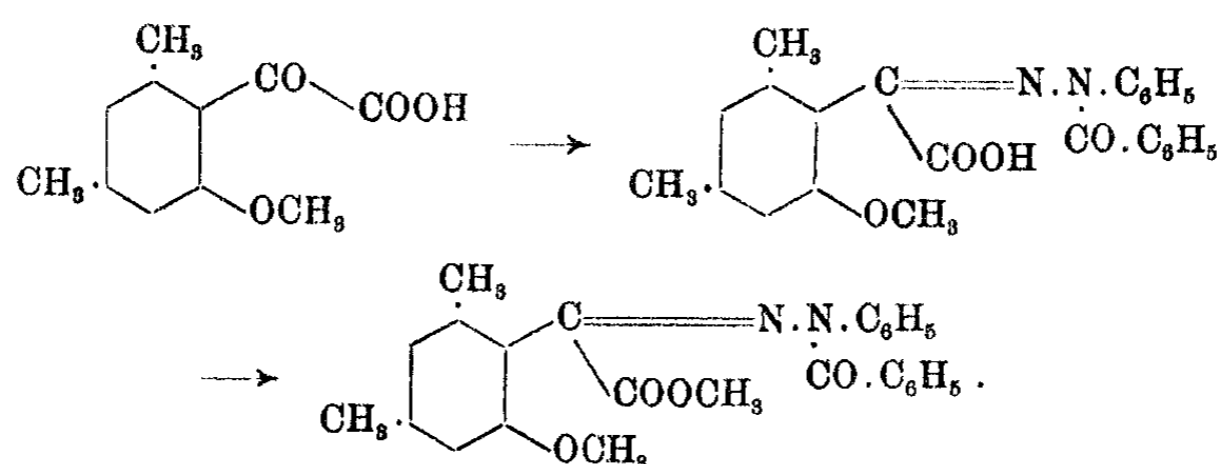


geht aus den Eigenschaften dieser Verbindungen hervor. Denn

ihre glatte Löslichkeit in wäßriger Soda beweist ihre Säurenatur; Anil-anilide von der Form



wie sie aus dem einfachsten und dem zweifach methylierten Cumarandion hergestellt wurden, lösen sich nur in Ätzalkalien. Außerdem wurde die Konstitution des aus dem Dimethylcumarandion und Benzoyl-phenylhydrazin gewonnenen Produktes noch auf folgende Weise bewiesen. Einerseits methylierte man den Körper in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat; andererseits kondensierte man die 4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenylglyoxylsäure mit Benzoyl-phenylhydrazin und veresterte die entstandene Säure:

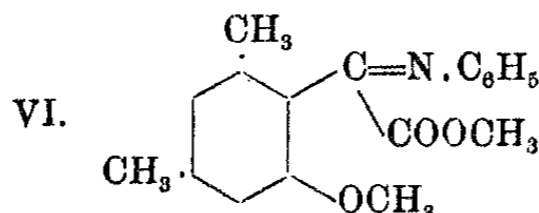


Der erhaltene Äther-Ester war identisch mit dem auf dem ersten Wege gewonnenen Methylierungsprodukt, und damit war die Struktur des Ausgangsmaterials bewiesen.

Erwähnt sei noch, daß nach Fries und Pfaffendorf die aus Cumarandion und p-Dimethylamino-anilin entstehende Verbindung gänzlich verschieden von dem isomeren Anilid ist, denn die erste konnte auf keine Weise in eine bicyclische Substanz verwandelt werden, während die zweite umgekehrt so leicht Ringschluß erleidet, daß ihre Reindarstellung nicht möglich war.

Nicht nur die Entstehung jener Anile und Hydrazone von Oxy-glyoxyssäuren an Stelle von Cumarandionderivaten ist auffallend, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten findet man unerwartete Züge. Vor allem überrascht die Beständigkeit mancher dieser Substanzen gegen verseifende Mittel. So kann z. B. das Anil VI $\frac{1}{4}$ Stunde mit alkoholischer Salz-

säure gekocht werden, ohne daß es sich verändert, während bekanntlich Schiffsche Basen aller Art in der Regel mit



größter Leichtigkeit durch Säuren in ihre Komponenten zerlegt werden. Auch gegen kochende alkoholische Natronlauge ist die Substanz recht widerstandsfähig, die Estergruppe zeigt also gleichfalls nicht die gewöhnliche Reaktionsfähigkeit. Über den Grund dieser Erscheinungen läßt sich nichts Sicheres sagen, so lange nicht eine größere Zahl derartiger Substanzen systematisch auf ihre Verseifbarkeit hin untersucht ist.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß nach früheren Untersuchungen¹⁾ Methyl in meta-Stellung zu phenolischem Hydroxyl die Bildung bicyclischer Systeme erleichtert; ebenso erhöht Methyl, das zu dem Furansauerstoff meta-ständig ist, die Festigkeit des sauerstoffhaltigen Ringes. Daß diese Regel bei den hier besprochenen Abkömmlingen des Cumarandions nicht zutrifft, überraschte zuerst; bei näherer Überlegung steht aber diese Tatsache keineswegs im Widerspruch mit den früheren Beobachtungen. Denn wie die Cumarandione selber, sind auch ihre Umwandlungsprodukte mit Aminen und Hydrazinen nichts anderes als Lactone, d. h. Substanzen, bei denen die Ringstruktur sozusagen nur etwas Zufälliges, nicht den chemischen Charakter Bedingendes ist. Diese Körper lassen sich daher nicht ohne weiteres mit den Cumaranonon und ähnlichen heterocyclischen Verbindungen vergleichen. Eine grundsätzliche Verschiedenheit liegt schon darin, daß bei den Cumaranonon Neigung zum Ringschluß und Festigkeit des gebildeten Ringes parallel gehen, während man bei den Derivaten des Cumarandions unter Umständen beobachtet, daß gewisse Veränderungen im Molekül sowohl die Bildung als auch die Sprengung des Ringes begünstigen. Es handelt sich also bei diesen Lactonen um lockerere Gebilde, die sich leichter zusammenschließen, aber auch leichter zerfallen.

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 421, 108 (1920).

Aus welchem Grunde dabei Zahl oder Stellung der Methylgruppen eine Rolle spielt, ist eine Frage, die sich zurzeit nicht beantworten läßt. Eher kann man sich vielleicht über die Wirkung der Substituenten im Fünfring eine Vorstellung bilden. Zwei Faktoren könnten hier von Einfluß sein: die Schwere der verschiedenen Gruppen und ihr chemischer Charakter. Wenn man sieht, daß z. B. das β -Phenylhydrazon des Dimethyl-cumarandions beständig ist, durch Einführung eines Acetyls oder Benzoyls aber der Furanring auseinanderbricht, so könnte man darin eine mechanische Wirkung der Belastung erblicken, die der Ring nicht aushält. Jedoch wird der Zutritt eines Benzoyls vom Phenylhydrazon des einfach methylierten Cumarandions ertragen, und selbst das zweifach methylierte Homologe vermag ein Benzyl, das zwar leichter als Benzoyl, aber schwerer als Acetyl ist, aufzunehmen, ohne daß dem Anschein nach der Fünfring seine Beständigkeit völlig verliert, wenn sie auch stark geschwächt erscheint. Somit hat diese mechanische Hypothese wenig für sich.

Vergleicht man die stickstoffhaltigen Substituenten dieser Lactone und Oxyglyoxylsäure hinsichtlich ihrer Natur, so findet man, daß alle einfachen Phenylhydrazone, sowie das Methyl- und Benzyl-phenylhydrazon in beiden Formen existieren können; tritt dagegen ein Acyl in den Rest des Phenylhydrazins, so wird — mit Ausnahme des Derivates vom 5-Methyl-cumarandion — die Lactonform unbeständig; ebenso wirkt Ersatz des Phenylhydrazinrestes durch den Rest des Anilins. Nun ist Phenylhydrazin eine wesentlich stärkere Base als Anilin; man kann daher annehmen, daß Ersatz des Ketonsauerstoffs in einer α -Ketosäure durch die Gruppe $=N.NH.C_6H_5$ zu einer schwächeren Säure führen wird, als wenn an Stelle jenes Sauerstoffs das Radikal $=N.C_6H_5$ tritt. Besteht aber zwischen der Neigung einer γ -Oxycarbonsäure zur Lactonbildung und ihrer Stärke ein gesetzmäßiger Zusammenhang, so könnte das verschiedene Verhalten der Phenyl- und Alkyl-phenyl-hydrazone einerseits, der Acyl-phenylhydrazone und Anile andererseits in dem Unterschied der Basizität ihrer Substituenten eine Erklärung finden.

Leider wissen wir nichts Sicheres darüber, ob und wie weit die Stärke einer Oxysäure ihre Neigung zur Lactonbildung

beeinflußt. Allerdings haben Henry¹⁾ und Hjelt²⁾ Studien über die Geschwindigkeit der Lactonbildung und das Gleichgewicht zwischen Oxysäure und Lacton angestellt, die von anderen Forschern³⁾ ergänzt und teilweise berichtigt worden sind, aber diese Untersuchungen müßten durch die Bestimmung von Affinitätskonstanten ergänzt werden, wenn sie auf die hier aufgeworfene Frage Antwort geben sollten. Ferner wäre es erforderlich, die Stärke von Anilen, Phenylhydrazonen usw. von Ketonsäuren zu messen, denn es ist fraglich, ob die Acidität dieser Verbindungen in dem oben angenommenen Sinn ändert.

Daß in einzelnen Fällen die stärkere Oxysäure weniger zur Lactonbildung neigt, als die schwächere, scheint aus manchen Beobachtungen hervorzugehen, doch fragt es sich, ob die betreffenden Unterschiede wirklich durch die ungleiche Stärke der Säuren und nicht etwa durch Verschiedenheiten der Struktur bedingt sind. Denn umgekehrt ist festgestellt worden, daß ungefähr gleich starke Säuren mit recht verschiedener Leichtigkeit in ihre Lactone übergehen können. Ein Beispiel hierfür bieten die γ -Oxybuttersäure und die γ -Oxyvaleriansäure, denn unter Fittigs Leitung ausgeführte Versuche von Chanlaroff⁴⁾ und Rühlmann⁵⁾ ergaben, daß in siedender 1 prozent. wäßriger Lösung das Gleichgewicht zwischen Oxybuttersäure und Butyrolacton dem Verhältnis 20:80 entspricht, bei der γ -Oxyvaleriansäure und ihrem Lacton dagegen der Gleichgewichtszustand bereits erreicht ist, wenn 6,6% Säure neben 93,4% Lacton vorhanden sind.

Angesichts dieser ungeklärten Verhältnisse müssen wir uns vorläufig damit begnügen, auf die Möglichkeit des oben angedeuteten Zusammenhanges hingewiesen zu haben, und das weitere der experimentellen Prüfung überlassen.

Nur kurz sei auf ein letztes Moment hingewiesen, daß eine Rolle spielen könnte, nämlich die sterische Konfiguration der Anile und Hydrazone dieser Oxyglyoxylsäuren. Man

¹⁾ Ph. Ch. 10, 96 (1892).

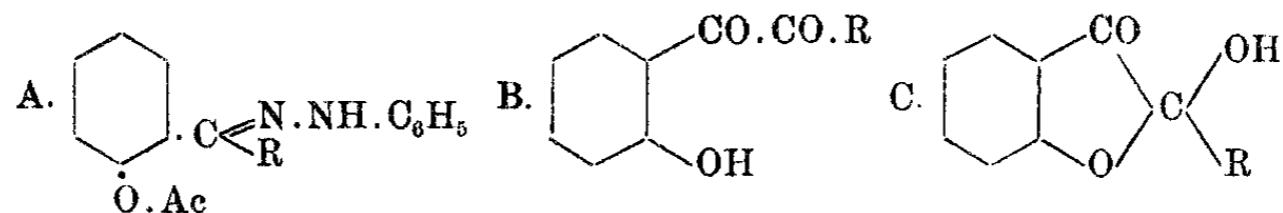
²⁾ Vgl. Ahrenssche Sammlung 8, 83 (1903).

³⁾ Johansson u. Sebelius, Ber. 51, 418 (1918); Taylor u. Close, Am. Soc. 39, 422 (1917); Kailan, Ph. Ch. 94, 111 (1920); 101, 63 (1922).

⁴⁾ Ann. Chem. 226, 334 (1884).

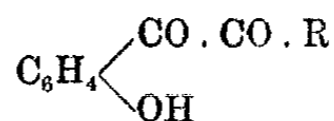
⁵⁾ A. a. O., S. 344.

hat seinerzeit beobachtet¹⁾, daß in Phenylhydrazonen vom Schema A der Säurerest nicht in der üblichen Weise vom

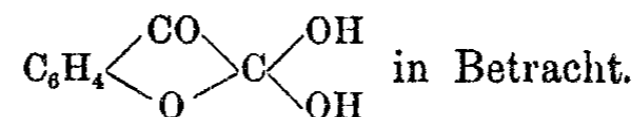


Sauerstoff zum Stickstoff wandern kann, sobald R ein umfangreicheres Radikal ist. Die damals ausgesprochene Vermutung, daß R infolge seiner räumlichen Lage als Hemmnis wirke, konnte durch spätere Versuche über entsprechende Derivate von Oxyhydrindonen gestützt werden.²⁾ Es wäre denkbar, daß ähnlich im vorliegenden Fall die verschiedenen stickstoffhaltigen Gruppen je nach der größeren oder geringeren Beweglichkeit und je nach ihrem kleineren oder größeren Umfang die Annäherung zwischen Hydroxyl- und Carboxylgruppe entweder gestatten oder hindern könnten. Bestimmtes kann aber auch hierüber zurzeit noch nicht ausgesagt werden.

Bei den vorstehenden Betrachtungen ist stillschweigend angenommen worden, daß die verschiedenen Oxy-phenylglyoxylsäuren tatsächlich die ihren Namen entsprechende Struktur besitzen, d. h. monocyclische α -Ketonsäuren sind. Von vornherein sicher ist dies jedoch nicht, denn es hat sich gezeigt, daß Verbindungen vom allgemeinen Typus



in den beiden Formen B und C auftreten können, und daß die Natur von R darüber entscheidet, welche von ihnen die bevorzugte ist.³⁾ Wenn R ein Alkyl ist, so pflegen die Substanzen in der bicyclischen Form C zu bestehen, während in dem Fall R = Phenyl bis jetzt nur das monocyclische Oxydiketon erhalten wurde. Für die einfachste o-Oxyphenylglyoxylsäure kommt daher neben der gebräuchlichen Formel das Symbol



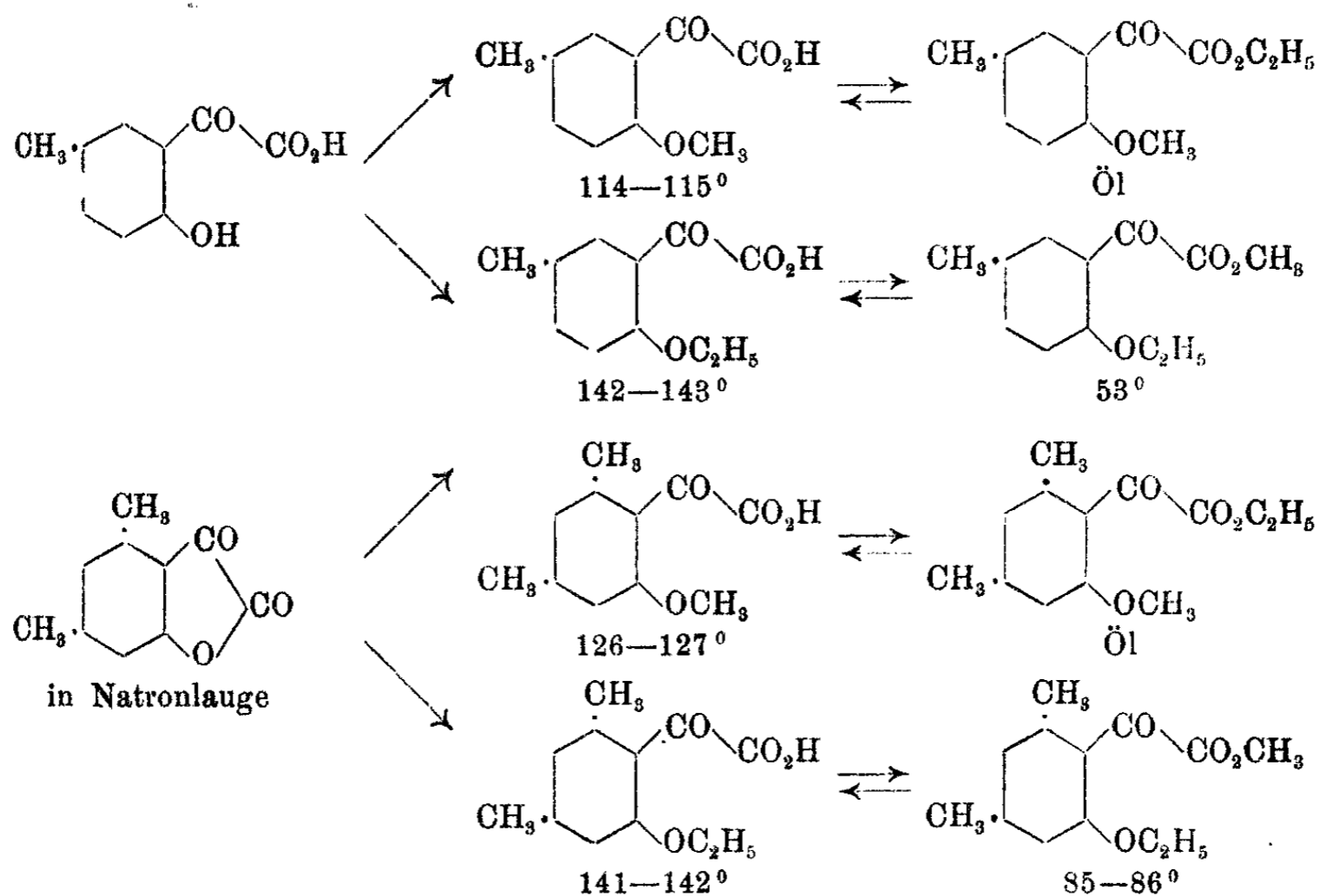
¹⁾ Auwers u. Dannehl, Ann. Chem. 365, 288, 343 (1909).

²⁾ Auwers, Hilliger u. Wulf, Ann. Chem. 429, 197 (1922).

³⁾ Auwers, Ber. 47, 3292 (1914); 53, 2271 (1920).

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, haben wir gemischte Äther-Ester zweier Oxy-phenyl-glyoxylsäuren auf verschiedenen Wegen dargestellt und miteinander verglichen. Führt man nämlich eine dieser Säuren zunächst in Äther mit den Radikalen R und R' über und verestert dann diese Äthersäuren umgekehrt mit den Alkoholen R'.OH und R.OH, so müssen die Endprodukte der beiden Versuchsreihen verschieden voneinander sein, wenn die Ausgangssubstanz tatsächlich eine Phenolglyoxylsäure, dagegen gleich, wenn sie bicyclisch gebaut war.

Zuerst gingen wir von der einfachen o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure aus; da aber in diesem Fall die Endprodukte beider Versuchsreihen Öle waren, deren Identifizierung Schwierigkeiten bot, verwendeten wir darauf das 5-Methyl- und das 4,6-Dimethyl-derivat jener Säure.¹⁾ Das Ergebnis dieser Versuche ist in den folgenden Formelreihen zusammengefaßt; die Zahlen geben die Schmelzpunkte der Substanzen an.

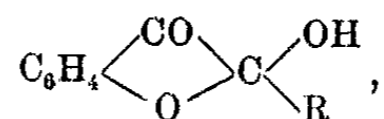


¹⁾ Diese Arbeit wurde bereits im Jahre 1914 von Herrn W. Gaertner begonnen, doch fiel dieser zu besonderen Hoffnungen berechtigende junge Chemiker im Kriege.

Die Verschiedenheit der paarweise isomeren Äther-Ester liegt klar zutage; außerdem lieferte jedes dieser Endprodukte bei der partiellen Verseifung durch kochende alkoholische Lauge die Äthersäure, aus der es entstanden war, zurück; ein weiterer Beweis für die verschiedenartige Bindung der Alkyle in diesen Substanzen.

Bemerkt sei, daß sich die 2-Äthoxy-4,6-dimethylphenylglyoxylsäure bei der Destillation im Vakuum in zweifacher Weise zersetzte. Ein Teil ging durch Abspaltung von Kohlenoxyd in die 2-Oxy-4,6-dimethylbenzoesäure über, ein anderer verwandelte sich durch Verlust der ganzen Seitenkette in den Äthyläther des sym. m-Xylenols.

Allerdings ist durch jene Versuche zunächst nur bewiesen, daß die Natriumsalze der beiden Säuren, aus denen die Alkoxysäuren durch Behandlung mit Dialkylsulfat gewonnen wurden, monocyclische Substanzen sind; theoretisch besteht die Möglichkeit, daß im Gegensatz dazu die freien Verbindungen doch Lactonhydrate sind. Indessen ist dies ernstlich kaum in Betracht zu ziehen. Erstens spricht dagegen das Verhalten der aus o-Oxy-phenyl-diketonen freiwillig durch Ringschluß entstehenden Oxy-cumaranone vom Schema



die bei der Behandlung mit Alkali den Furanring nicht öffnen, sondern Salze von der gleichen bicyclischen Struktur bilden. Allerdings kommt diesem Argument wegen der verschiedenen chemischen Natur der verglichenen Substanzen keine entscheidende Bedeutung zu. Wichtiger scheint uns folgende Überlegung: Es ist eine vielfach beobachtete Erscheinung, daß gefärbte Polyketone, deren Carbonylgruppen direkt aneinander gereiht sind, durch Anziehung von Wasser in farblose Hydrate übergehen.¹⁾ Äußerlich betrachtet, benehmen sich das Cumarandion und eine Reihe seiner Substitutionsprodukte genau so, und man könnte daher auch in diesen

¹⁾ Eine Ausnahme von dieser Regel bilden nach Fries [Ber. 42, 234 (1909)] die Hydrate einiger o-Oxy-phenyl-glyoxylsäuren, die im Gegensatz zu den fast farblosen wasserfreien Säuren mehr oder weniger lebhaft gelb gefärbt sind.

Fällen an eine Hydratbildung ohne Ringsprengung denken. Aber man beobachtet auch den umgekehrten Vorgang. Beispielsweise fanden schon Stollé und Knebel¹⁾, daß die aus dem Alkalisalz der 4,6-Dimethyl-2-oxy-phenyl-glyoxylsäure beim Ansäuern entstehende farblose Substanz sofort in das gelbgefärbte Dimethyl-cumarandion übergeht. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß im Gegensatz zu den erwähnten Polyketonen diese Ketolactone bald mit der größten Leichtigkeit Hydrate bilden, bald aus solchen Hydraten, noch dazu in Gegenwart von Wasser, ein Molekül Hydratwasser abspalten sollten. Wohl aber läßt sich dieses unterschiedliche Verhalten mit dem vereinigen, was wir über die Gleichgewichte zwischen Oxysäuren und Lactonen wissen. Wenn in dem oben angeführten Beispiel zwei nahe verwandte Oxysäuren sich in ihrer Neigung zur Lactonbildung erheblich unterscheiden, kann es nicht allzusehr befremden, daß — aus vorläufig unbekanntem Gründen — auch Zahl und Stellung von Methylgruppen im Benzolkern der Oxyphenyl-glyoxylsäuren einen tiefgehenden Einfluß auf die Beziehungen zwischen ihnen und ihren Lactonen ausüben. Etwas sonderbar berührt nur der Umstand, daß bei der 4,6-Dimethyl-2-oxy-phenyl-glyoxylsäure selber die beiden zum Hydroxyl meta-ständigen Methylgruppen in gewohnter Weise den Ringschluß erleichtern, während sie bei den Anilen und Hydrazonen der Säure in dieser Hinsicht gänzlich versagen. Diese Tatsache beweist erneut, daß bei derartigen Umwandlungen eine ganze Reihe von Faktoren ins Spiel kommt, von denen wir bis jetzt nur einen Teil kennen.

Experimenteller Teil

I. Abkömmlinge des 4,6-Dimethyl-cumarandions²⁾ und der 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure.²⁾

α -Phenylhydrazon des Diketons. Zu einer Lösung von 4,6-Dimethyl-cumaranon³⁾ in der 10fachen Menge Eisessig ließ man eine konzentrierte wäßrige Lösung der äquimole-

¹⁾ Ber. 54, 1217 (1921).

²⁾ Im folgenden werden diese beiden Substanzen der Kürze halber als „Diketon“ und „Säure“ bezeichnet.

³⁾ Auwers, Ber. 49, 816 (1916).

kularen Menge Phenyldiazoniumchlorid fließen. Im Laufe einiger Stunden schied sich der größte Teil des Hydrazons aus; den Rest erhielt man durch Abstumpfen der Flüssigkeit mit Soda. Orangerote, glänzende Nadeln und Blättchen aus Methylalkohol. Schmp. 155°—156°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, mäßig in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit carminroter Farbe aufgenommen.

0,1060 g gaben 0,2804 g CO₂ und 0,0524 g H₂O.

0,1740 g „ 16,5 ccm N bei 17° und 727 mm.

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

Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad oder auch auf höhere Temperatur blieb das Hydrazon unverändert.

Versuche, das Hydrazon nach Schotten-Baumann oder in Aceton¹⁾ oder in Pyridin bei Zimmertemperatur zu benzoylieren, waren erfolglos. Glatt trat dagegen die gewünschte Umsetzung ein, als man zu einer heißen — tiefroten — Lösung der Substanz (2 g) in der doppelten Menge Pyridin Benzoylchlorid (1,5 g) fügte, denn die Flüssigkeit war nach kurzer Zeit nur noch schwach rosa gefärbt. Das nach dem Eintragen in verdünnte Schwefelsäure bald erstarrte Reaktionsprodukt wurde erst mit Äther verrieben und dann aus einer Mischung von Benzol und Schwerbenzin umkrystallisiert. Das α -Benzoylphenylhydrazon bildet ganz schwach gelb gefärbte, körnige Krystalle vom Schmp. 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Äther und Benzin. Von Natronlauge wird der Körper merklich mit roter Farbe aufgenommen; seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot. Wird sehr leicht verseift, z. B. schon durch längeres Kochen mit verdünntem Alkohol.

0,1256 g gaben 8,3 ccm N bei 15° und 747 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ O ₃ N ₂ :		Gefunden:
N	7,6	7,6 %

Zur reduktiven Spaltung digerierte man 0,5 g der Substanz in Alkohol und Eisessig mit Zinkstaub. Als man nach

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 378, 232 (1910).

Ringsprengung und -bildung bei Cumarandionen 327

1 Stunde das Filtrat vom Zinkschlamm mit Soda abstumpfte, fiel Benzanilid aus; Anilin war auch nicht spurenweise entstanden.

β -Phenylhydrazon des Diketons. Das Ausgangsmaterial für diese Verbindung, das 4,6-Dimethyl-cumarandion, stellten wir nach dem Verfahren von Stollé und Knebel¹⁾ aus *sym. m*-Xylenol und Oxalylchlorid dar. Sowohl vom Xylenyl-oxalsäurechlorid, dem Zwischenkörper der Reaktion, als auch vom Diketon wurden 90% der theoretischen Ausbeute gewonnen. Den Siedepunkt des Chlorids unter 12 mm Druck fanden wir bei 124—126°; St. und Kn.: 128°; den Schmelzpunkt des Cumarandions, wie angegeben, bei 144°.

Äquimolekulare Mengen Diketon und salzsaures Phenylhydrazin wurden 5 Min. mit Eisessig gekocht. Das beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Phenylhydrazon besaß den Schmelzpunkt 151—152° und änderte ihn bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser nicht. Lange, goldgelbe, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

0,1432 g gaben 13,8 ccm N bei 23° und 735 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N 10,5	10,4 %

Phenylhydrazon der Säure. Löst man das eben beschriebene Phenylhydrazon in kalter 2proz. alkoholischer Natronlauge, so ist die Umwandlung in das Hydrazon der Säure schon nach 2 Minuten vollendet, denn der beim Ansäuern ausfallende Körper löst sich glatt in Soda. Citronengelbe rhombische Blättchen aus Methylalkohol. Schmp. 117°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Von Natronlauge und Soda wird die Substanz mit gelber, von konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe aufgenommen.

0,1568 g gaben 14,1 ccm N bei 23° und 735 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 9,9	9,7 %

¹⁾ Ber. 54, 1217 (1921). — Für freundliche Mitteilung genauer Arbeitsvorschriften sind wir den Herren Stollé und Knebel zu großem Dank verpflichtet.

Beim Trocknen auf dem Wasserbad oder beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure verwandelt sich die Verbindung in das Hydrazon vom Schmp. 152° zurück.

Benzoyl-phenylhydrazon der Säure. Zu einer kalten Lösung von 2 g des Cumarandions in 50 ccm Methylalkohol gab man 2,44 g *as.* Benzoylphenylhydrazin, die in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure aufgelöst waren. Als man nach $\frac{1}{2}$ Std. mit Wasser versetzte, schieden sich schmutziggelbe Flocken aus, die man durch mehrfaches Verreiben mit Äther und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol reinigte. Farblose, kleine Nadelchen vom Schmp. 96—98°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Äther, wenig in Ligroin. Löst sich glatt in Natronlauge und Soda und kommt beim Ansäuern mit Essigsäure unverändert wieder heraus. Leicht verseifbar.

0,1102 g gaben 0,2864 g CO₂ und 0,0534 g H₂O.
0,1456 g „ 9,1 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₀ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
C	71,1	70,9 %
H	5,2	5,4 „
N	7,2	7,1 „

Die reduktive Spaltung lieferte ausschließlich Benzanilid, kein Anilin.

Um dem Körper Wasser zu entziehen, ließ man ihn längere Zeit in benzolischer Lösung über Phosphorpentoxyd stehen, jedoch fiel er auf Zusatz von Ligroin unverändert wieder aus. Ebensowenig trat Ringschluß ein, als man ihn in Eisessig, der mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt war, bei Zimmertemperatur stehen ließ.

Um den Dimethyl-äther-ester der Verbindung zu gewinnen, löste man sie in 15prozent. Kalilauge und schüttelte unter Eiskühlung mit Dimethylsulfat. Der ausgeschiedene gelbe Sirup erstarrte beim Verreiben mit Äther zu einem farblosen Krystallpulver, das man mit verdünnter Lauge verrieb und aus Methylalkohol umkrystallisierte. Farblose, glasglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 147°. Im allgemeinen leicht löslich, jedoch nur mäßig in Methylalkohol und schwer in Ligroin.

Ringsprengung und -bildung bei Cumarandionen 329

0,1026 g gaben 0,2704 g CO₂ und 0,0522 g H₂O.

Ber. für C₂₅H₂₄O₄N₂: C 72,1, H 5,8. Gef.: C 71,9, H 5,7 %.

„ „ C₂₄H₂₂O₄N₂: C 71,6, H 5,5 %.

Die Analyse erlaubt keine Entscheidung zwischen der Formel eines Mono- oder eines Di-methylderivates; da aber der Körper in Alkali ganz unlöslich ist, muß in ihm der Äther-Ester vorliegen. Auch nach $\frac{1}{4}$ stünd. Kochen mit alkoholischer Lauge war eine Probe noch alkalilöslich, jedoch war der Schmelzpunkt erheblich gesunken und die Substanz gerötet, vermutlich weil Benzoyl abgespalten worden war.

Ein Monomethylderivat, und zwar den Methyl-äther, erhielt man, als man die 2-Methoxy-4,6-dimethyl-phenylglyoxylsäure (s. unten) in methylalkoholischer Lösung mit salzsaurem *as.* Benzoyl-phenylhydrazin kondensierte. Farbloses Krystallpulver vom Schmelzp. 143—144°. Ähnelt in seinen Löslichkeitsverhältnissen der Dimethylverbindung, ist aber in Soda löslich.

0,1156 g gaben 7,0 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₂ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
N	7,0	7,0 %

Das Silbersalz der Substanz, das man aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat als weißes Pulver erhielt, schüttelte man in absoluter ätherischer Aufschlammung mit der $1\frac{1}{2}$ fach molekularen Menge Jodmethyl. Schon nach 5 Min. war die Umsetzung beendet. Das Filtrat vom Jodsilber hinterließ beim Eindunsten einen Körper, der nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften identisch war mit dem beschriebenen Dimethyl-äther-ester.

Acetyl-phenylhydrazon der Säure. Zu der kochenden Lösung von 0,62 g Diketon in 5 ccm Methylalkohol gab man 0,5 g *as.* Acetyl-phenylhydrazin in ebenfalls 5 ccm Methylalkohol. Das beim Erkalten ausfallende, halb feste, gelbe Produkt löste man in kalter verdünnter Natronlauge, filtrierte, fällte mit Salzsäure wieder aus und krystallisierte die Substanz 2 mal aus Methylalkohol und 1 mal aus Eisessig um. Goldgelbe, glänzende, konzentrisch verwachsene Nadeln vom Schmp. 141° bis 142°. Löst sich glatt in Soda; in den meisten organischen Mitteln mehr oder weniger leicht löslich, schwer in Ligroin.

0,0962 g gaben 0,2322 g CO₂ und 0,0476 g H₂O.
 0,1078 g „ 8,5 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₂ :		Gefunden:
C	66,2	65,8 %
H	5,6	5,5 „
N	8,6	8,8 „

β -Methyl-phenyl-hydrazon des Diketons. Wird entsprechend dem Phenylhydrazon aus den Komponenten gewonnen und besitzt auch die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Orangerote Nadeln aus Alkohol. Schmp. 142°.

0,0944 g gaben 8,3 ccm N bei 14° und 740 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
N	10,0	10,0 %

Befeuchtet man die Substanz mit Alkohol, so wird sie von verdünnter Natronlauge sofort aufgenommen und beim Ansäuern fällt die entstandene Säure in schmutzig-grünen Flocken aus, verwandelt sich aber beim Stehen in der sauren Flüssigkeit oder beim Aufbewahren rasch in die bicyclische Verbindung zurück. Aus demselben Grund findet man auch den Schmelzpunkt des Niederschlages bei 142°.

β -Benzyl-phenyl-hydrazon des Diketons. Wurde wie das Benzoyl-phenylhydrazon dargestellt. Das schwach gelbe, flockige Rohprodukt verrieb man mit Äther und fällte es mehrfach aus Methylalkohol und aus Eisessig unter Vermeidung von Erwärmung durch Wasser aus, bis es konstant bei 148—150° schmolz. Gelbliches, voluminöses, krystallinisches Pulver. In den gebräuchlichen organischen Mitteln, außer Ligroin, löslich. Wird von verdünnter Natronlauge aufgenommen, aber nicht von Soda. Fällte man aber die Substanz vorsichtig aus der alkalischen Lösung wieder aus, so ging ein merklicher Teil des Niederschlages in Soda wieder hinein.

Die Analysen eines Präparates, das 3 Tage im Vakuum-exsiccator getrocknet worden war, lieferten Werte, die zwischen denen lagen, die sich für die Benzyl-phenyl-hydrazone des Diketons und der Säure berechnen.

0,0782 g gaben 0,2154 g CO₂ und 0,0436 g H₂O.
 0,1072 g „ 0,2916 g CO₂ „ 0,0596 g H₂O.
 0,1186 g „ 0,3292 g CO₂ „ 0,0648 g H₂O.
 0,1060 g „ 0,2926 g CO₂ „ 0,0584 g H₂O.
 0,0954 g „ 6,6 ccm N bei 21° und 744 mm.

Ringsprengung und -bildung bei Cumarandionen 331

Ber. f. $C_{23}H_{22}O_3N_2$: C 73,8, H 5,9, N 7,5. Gef.: C 75,1, 74,2, 75,7, 75,3 %
 „ f. $C_{23}H_{20}O_2N_2$: C 77,5, H 5,7, N 7,9. „ H 6,2, 6,2, 6,1, 6,2 „
 N 7,7 %

Eine Probe, die 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt worden war, hatte sich gelb gefärbt, schmolz bei 151° und gab mit dem Phenylhydrazon des Diketons keine Schmelzpunktniedrigung, der Benzylrest war also abgespaltet worden.

Anil der Säure. Kocht man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Diketon und Anilin kurz auf und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, so fällt das Anil aus. Farblose Nadelchen aus verdünntem Methylalkohol. Schmilzt bei $123-124^\circ$ unter Gasentwicklung. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer Ligroin. Wird von Natronlauge und Soda aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot.

0,1174 g gaben 5,5 ccm N bei 25° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
N	5,2	5,1 %

Schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol wird der Anilinrest abgespaltet, sehr rasch durch Säuren. Auch bei längerem Aufbewahren verschmiert der Körper unter Abspaltung von Anilin. Beispielsweise war ein Präparat nach $\frac{1}{2}$ Jahr völlig sodaunlöslich, und aus einer Lösung in Natronlauge erhielt man reines Cumarandion.

Auch als man Anilin auf das Cumarandion in Eisessig einwirken ließ, entstand das Anil der Säure.

Durch Schütteln mit Alkali und Dimethylsulfat verwandelte man die Verbindung in ihren Dimethyl-äther-ester, der aus verdünntem Methylalkohol in derben, glänzenden, durchsichtigen Nadeln krystallisiert und bei $110-111^\circ$ schmilzt. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln, außer Ligroin.

0,1196 g gaben 0,3188 g CO_2 und 0,0688 g H_2O .
 0,0676 g „ 2,7 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
C	72,7	72,7 %
H	6,4	6,4 „
N	4,7	4,5 „

22*

Der Körper wurde weder durch $\frac{1}{2}$ stünd. Kochen mit alkoholischer Lauge, noch durch $\frac{1}{4}$ stünd. Kochen mit alkoholischer Salzsäure oder mit verdünnter Essigsäure verändert.

Das Anil-anilid der Säure entstand, wenn man auf das Cumarandion in essigsaurer Lösung 2 Molgew. Anilin einwirken ließ. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmilzt unter vorhergehendem Schrumpfen bei $194-195^\circ$. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. Wäßrige Natronlauge nimmt den Körper in der Kälte nur schwer auf; beim Ansäuern fällt er im wesentlichen unverändert wieder aus. Durch Säure werden beide Anilinreste abgespaltet, und man erhält das Cumarandion zurück.

0,1078 g gaben 0,3052 g CO_2 und 0,0552 g H_2O .

0,1094 g „ 8,3 ccm N bei 25° und 748 mm.

0,1290 g „ 9,6 ccm N bei 29° „ 746 mm.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$:		Gefunden:	
C	76,7	77,1	— %
H	5,9	5,7	— „
N	8,1	8,3	8,1 „

Anhang: Derivate der o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure.

Benzoyl-phenylhydrazon. Wie das höhere Homologe gewonnen. Da die Substanz sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde sie zur Reinigung 2 mal in Lauge gelöst und durch Säure wieder ausgefällt. Gelbe Flocken, die sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln und in Soda leicht lösen. Das Präparat schmolz unscharf zwischen 60° und 70° und wurde von konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe aufgenommen.

0,1180 g gaben 8,4 ccm N bei 25° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$:		Gefunden:	
N	7,8	7,8	%

Anil-anilid.¹⁾ Feine, gelbliche, asbestartige Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. $177-178^\circ$.

0,1933 g gaben 0,5383 g CO_2 und 0,0893 g H_2O .

0,1895 g „ 14,75 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$:		Gefunden:	
C	75,9	75,9	%
H	5,1	5,1	„
N	8,9	8,9	„

¹⁾ Von Hrn. Gaertner dargestellt.

p-Nitrophenylhydrazon des Äthylesters.¹⁾ Goldgelbe, harte Krystalle aus Methylalkohol oder Benzol + Benzin. Schmp. 129—130°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1718 g	gaben	0,3679 g	CO ₂	und	0,0728 g	H ₂ O.
0,2275 g	„	25,65 ccm	trockenen N	bei	16°	und 748 mm.
Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ O ₅ N ₃ :			Gefunden:			
C	58,8				58,4	%
H	4,6				4,7	„
N	12,8				13,0	„

II. Äther und Ester der 5-Methyl- und der 4,6-Dimethylphenyl-glyoxylsäure.

Zur Darstellung der Äther löste man die 5-Methyl-2-oxyphe-nyl-glyoxylsäure²⁾ oder das 4,6-Dimethyl-cumarandion in etwa 5prozent. Kalilauge und schüttelte bei ungefähr 50° mit Dimethyl- oder Diäthyl-sulfat unter wiederholtem Nachgeben kleiner Mengen Lauge, bis die anfangs tiefgelbe Lösung nur noch schwach gelblich gefärbt war. An Dimethylsulfat verbrauchte man gewöhnlich etwa das Doppelte, an Diäthylsulfat das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge. Nach beendeter Umsetzung neutralisierte man vorsichtig mit Salzsäure, filtrierte von Verunreinigungen ab und säuerte dann an. Die Reaktionsprodukte fielen krystallin aus und waren nahezu rein.

Zur Veresterung kochte man die Säuren $\frac{1}{2}$ Stde. mit Methyl- oder Äthylalkohol und Schwefelsäure. Zum Vergleich wurden einzelne Präparate außerdem auch aus den Silber-salzen der Säuren und Äthyljodiden bereitet.

5-Methyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure. Farblose, derbe, sechsseitige Prismen aus Methylalkohol oder Benzol. Der Schmelzpunkt wurde bei 117° oder bei 114—115° gefunden. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0,2293 g	gaben	0,5191 g	CO ₂	und	0,1067 g	H ₂ O. ³⁾
Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ :			Gefunden:			
C	61,8				61,7	%
H	5,2				5,2	„

¹⁾ Von Hrn. Gaertner dargestellt.

²⁾ Fries und Finck, Ber. 41, 4276 (1908).

³⁾ Analyse von Hrn. Gaertner.

Der Äthylester der Säure ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, das unter 11 mm Druck bei 168—170° siedet.

0,1194 g gaben 0,2840 g CO₂ und 0,0658 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	64,9	64,9 %
H	6,4	6,2 „

5-Methyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure. Farblose, harte Krystalle vom Schmp. 142—143°. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Benzin.

0,2220 g gaben 0,5157 g CO₂ und 0,1106 g H₂O.¹⁾

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄ :		Gefunden:
C	63,4	63,4 %
H	5,8	5,6 „

Der Methylester der Säure scheidet sich aus Petroläther in großen, derben, farblosen Krystallen ab, die bei 53° schmelzen. Im allgemeinen sehr leicht löslich.

0,1702 g gaben 0,4071 g CO₂ und 0,0967 g H₂O.¹⁾

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	64,9	65,2 %
H	6,4	6,4 „

4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 126—127°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1046 g gaben 0,2444 g CO₂ und 0,0548 g H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄ :		Gefunden:
C	63,4	63,7 %
H	5,8	5,9 „

Der zugehörige Äthylester ist ein hellgelbes Öl und siedet unter 15 mm Druck bei 180°.

0,1406 g gaben 0,3402 g CO₂ und 0,0870 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	66,1	66,0 %
H	6,8	6,9 „

Der entsprechende Methylester bildet weiße Nadeln vom Schmp. 48°. Leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Benzol.

¹⁾ Analyse von Hrn. Gaertner.

Ringsprengung und -bildung bei Cumarandionen 335

0,1166 g gaben 0,2776 g CO₂ und 0,0680 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	64,9	64,9 %
H	6,4	6,5 „

Eine geschmolzene Probe des Körpers blieb bei Zimmertemperatur 3 Wochen lang flüssig, erstarrte auch auf Eis nicht und wurde nach dem Impfen nur sehr langsam fest.

4,6-Dimethyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure. Farblose Nadeln aus verdünntem Methylalkohol. Schmp. 141—142°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1018 g gaben 0,2428 g CO₂ und 0,0604 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	64,8	65,1 %
H	6,3	6,6 „

Wurde die Säure im Vakuum auf hohe Temperatur erhitzt, so zersetzte sie sich unter Aufschäumen. Zuerst ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über; dann folgte unter 12 mm Druck bei etwa 170° eine Substanz, die sofort erstarrte. Das Öl, das in Laugen unlöslich war, wurde zur Reinigung in ätherischer Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt und nach dem Trocknen unter gewöhnlichem Druck destilliert. Sein Siedepunkt — 208° — und die Analyse zeigten, daß in ihm der Äthyläther des *sym. m*-Xylenols vorlag.

0,1006 g gaben 0,2954 g CO₂ und 0,0832 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O:		Gefunden:
C	80,0	80,1 %
H	9,4	9,3 „

Der feste Körper erwies sich durch seine Löslichkeit in Soda als Säure. Nach 6maligem Umkrystallisieren aus Eisessig, aus dem er sich in glasglänzenden, weißen Krystallen abschied, schmolz er konstant bei 125—126°. Analyse und Titration ergaben, daß die Verbindung die 4,6-Dimethyl-2-äthoxybenzoesäure war. Weißes Krystallpulver. Im allgemeinen sehr leicht löslich.

0,1308 g gaben 0,3270 g CO₂ und 0,0864 g H₂O.

0,1104 g verbrauchten 5,7 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	68,0	68,2 %
H	7,3	7,4 „
Molg.	194	194

Vergleichspräparate mit den gleichen Eigenschaften erhielt man erstens durch Oxydation der Äthoxysäure vom Schmp. 141° bis 142° mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung und zweitens durch Behandlung der bereits bekannten 4,6-Dimethyl-2-oxy-benzoesäure¹⁾ mit Diäthylsulfat und Alkali.

Der Methylester der 4,6-Dimethyl-2-äthoxy-phenylglyoxylsäure krystallisiert aus Methylalkohol in langen, flachen, glasglänzenden Nadeln und schmilzt bei 85—86°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1215 g gaben 0,2928 g CO₂ und 0,0770 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
C	66,1	65,7 %
H	6,8	7,1 „

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1913, I, 133; D.R.P. Nr. 254122; Stollé und Knebel, Ber. 54, 1218 (1921).

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität

**Das Gesetz der homöopolaren Atombindung
und die Koordinationsverbindungen der Platinmetalle**

Von

H. Remy

(Eingegangen am 26. August 1926)

Die bei der Untersuchung der Chloride einer zusammenhängenden Reihe von organisch substituierten Ammoniumbasen auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen mit Ferrichlorid erhaltenen Verbindungen von der Zusammensetzung Am_2FeCl_5 und Am_4FeCl_7 (Am = organisch substituiertes Ammoniumion) sind, wie gezeigt wurde¹⁾, höchstwahrscheinlich mit den Koordinationszahlen 5 und 7 zu formulieren. Die auf Grund der Koordinationslehre in ihrer bisherigen Form nicht zu erwartende Existenz solcher Verbindungen war beim dreiwertigen Eisen vorauszusehen auf Grund des von mir vor einigen Jahren²⁾ aufgestellten „Gesetzes der homöopolaren Atombindung“. Dasselbe ist zunächst aus den Formeln der Sauerstoffsäuren abgeleitet worden; ich habe aber schon damals darauf hingewiesen, daß nicht nur die Sauerstoffsäuren, sondern auch große Klassen anderer Koordinationsverbindungen auf Grund derselben Gesetzmäßigkeit müßten gedeutet werden können. Wie dies zu geschehen hat, soll hier zunächst an dem Beispiel der Koordinationsverbindungen der Platinmetalle erläutert werden. Sodann wird gezeigt werden, daß auf Grund derselben Gesetzmäßigkeiten zwar bei den Chlorverbindungen des zweiwertigen Eisens vorwiegend das Auftreten der Koordinationszahlen 4 und 6 zu erwarten ist, was durch die Erfahrung be-

¹⁾ Dies Journ. [2] 114, 137 (1926).

²⁾ Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 116, 255 (1921).

stätigt wird¹⁾, daß aber beim dreiwertigen Eisen die Bildung von Chlorverbindungen mit den Koordinationszahlen 5 und 7 in Erscheinung treten muß, wie das nach den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung in der Tat der Fall ist.

I.

Die Platinmetalle besitzen alle eine ausgesprochene Fähigkeit zum Valenzwechsel. Besonders groß ist die Anzahl der Wertigkeitsstufen, in denen Ruthen und Osmium aufzutreten vermögen. Wenn man den elementaren Zustand mitrechnet, können die letztgenannten Elemente in sieben bis neun verschiedenen Oxydationsstufen auftreten. (Vgl. Tabelle 1.) Nähme man an, daß all diesen Oxydationsstufen im Sinne Kossels streng heteropolar gebaute Verbindungen entsprechen, so wäre man genötigt, bei den Platinmetallen eine überaus große Anzahl von Elektronenverbänden als stabil anzusehen. Dagegen kommt man mit auffallend wenig Elektronenverbänden aus, wenn man die hier in Betracht kommenden Verbindungen nach demselben Prinzip formuliert, nach welchem vordem von mir die Sauerstoffsäuren formuliert worden sind.

Tabelle 1.
Wertigkeiten der Platinmetalle.

Leichte Platinmetalle	Ruthen	Rhodium	Palladium
Wertigkeiten	(1?), 2, 3, 4, (5?), 6, 7, 8	(1), (2), 3, 4, (6?)	(1?), 2, 4
Schwere Platinmetalle	Osmium	Iridium	Platin
Wertigkeiten	2, 3, 4, 5, 6, 8	1, 2, 3, 4, (6?)	(1), 2, (3), 4, (6)

Es soll also vorausgesetzt werden, daß bei der Bildung der den Acidverbindungen und ähnlichen Koordinationsverbindungen zugrunde liegenden einfachen Verbindungen die Elektronen nicht immer völlig von dem positiveren Atom

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung der nach Typen zu ordnenden Eisenhalogen-Doppelsalze in der Dissertation von H. J. Rothe, Hamburg 1925.

an die angelagerten negativeren Atome abgegeben zu werden brauchen, sondern daß sie zu beiden Atmosphären in Beziehung bleiben können.¹⁾ Wenn man will, kann man der Anschaulichkeit halber sich vorstellen, daß gewisse Elektronen um zwei Atomkerne (den des elektropositiveren und den des elektronegativeren Atoms) gleichzeitig kreisen, eine Vorstellung, der in neuerer Zeit betreffs der homöopolare Bindungen vermittelnden Elektronen zunehmend gehuldigt wird. Es sollen also beispielsweise bei der Bildung des Platintetrachlorids nicht vier Elektronen vom Platin vollständig an das Chlor abgegeben werden, sondern die vier Elektronen sollen auch noch zur Sphäre des Platins Beziehungen unterhalten (so wie es z. B. wäre, wenn jedes der betreffenden Elektronen gleichzeitig außer um einen der angelagerten Chlorkerne auch noch um den Platinkern kreiste). Die ausgesprochene Neigung des Platintetrachlorids zur Anlagerung von zwei weiteren Chlorionen — ganz analog der Neigung des SO_3 zum Übergang in SO_4 — soll dann darauf beruhen, daß die beim Platin in der „äußersten Sphäre“ befindlichen Elektronen²⁾ das Bestreben haben, durch Einbeziehung von zwei weiteren Elektronen in ihre Sphäre einen stabileren Verband zu bilden, als er mit einer geringeren Anzahl möglich ist (ganz entsprechend wie es die äußersten Elektronen des Chlors nach Kossel beim Übergang in das Chlorion tun, und wie sie es auch nach der hier vorgetragenen Anschauung bei der Bildung des Platintetrachlorids — obgleich diese nicht zum Zustandekommen von vollkommen freien Chlorionen führt — tun sollen).

¹⁾ In manchen Verbindungen, die in ihrem Verhalten zum Teil die Eigenschaften heteropolarer Verbindungen aufweisen, in anderen Eigenschaften dagegen sich eng an typisch homöopolare Verbindungen anschließen, wird man vielleicht ein Gleichgewicht zwischen der heteropolaren und der homöopolaren Form anzunehmen haben.

²⁾ Damit sind die am lockersten gebundenen Elektronen (die Elektronen mit den höchstquantigen stabilen Bahnen) gemeint. Diese können nach den neueren Bohrschen Vorstellungen unter Umständen auf einem Teil ihrer Bahn sehr nahe an den Kern herankommen. Andererseits können weniger locker gebundene Elektronen bei stärkerer Exzentrizität ihrer Bahnen zeitweise über den Bereich jener hinaus sich vom Atomkern entfernen.

Es liegt nun aber vorläufig kein zureichender Grund für die Annahme vor, daß für die Stabilität eines solchen durch Beständigkeit ausgezeichneten Verbandes von Elektronen, den ich als „Elektronenverein“ und, wenn er um das Zentralatom eines Komplexes zustandekommt, als „Zentralverein“ bezeichne, im Falle des Ions $[\text{PtCl}_6]^-$ gerade die Zahl von sechs Elektronen maßgebend wäre. Denn es können für die Stabilität nicht nur die Elektronen auf den höchstquantigen stabilen Bahnen, sondern auch die auf Bahnen mit geringerer Quantenzahl, zum wenigsten geringerer Nebenquantenzahl in Betracht kommen. Die besondere Stabilität der „äußeren Hülle“ der Edelgase wird ja nach den neueren Bohrschen Vorstellungen nicht durch das Vorhandensein von acht Elektronen in der äußersten Sphäre mit gleichen Quantenzahlen ihrer stabilen Bahnen, sondern durch das Vorhandensein von 2×4 Elektronen mit stabilen Bahnen gleicher Hauptquantenzahl aber um eine Einheit verschiedener Nebenquantenzahlen (oder gar durch $2 + 2 + 4$ Elektronen gleicher Haupt-, aber verschiedener Nebenquantenzahlen) verursacht. Deshalb soll zunächst die gesamte Zahl der Elektronen, die den Außensphären des betreffenden Atoms über die des vorhergehenden Edelgases hinaus zuzurechnen sind¹⁾, als für den Elektronenverein desselben charakteristisch eingesetzt werden. An den Überlegungen und an den sich findenden Gesetzmäßigkeiten wird nichts geändert, falls sich später herausstellen sollte, daß nicht alle über die Zahl der Elektronen des vorhergehenden Edelgases hinausgehenden Elektronen für die Stabilität des Vereins Bedeutung haben, oder wenn sich umgekehrt ergäbe, daß auch noch die Elektronen der äußersten Edelgassphäre in jenen einbezogen werden müssen; denn dadurch würden sich die Zahlen für sämtliche in Betracht kommenden Elektronenvereine alle um den gleichen Betrag verändern.

Das Platin mit der Ordnungszahl 78 besitzt zwar im ganzen 24 Elektronen mehr als das ihm im periodischen

¹⁾ Genauer die Gesamtzahl der Elektronen mit Bahnen höherer Quantenzahl, als sie die höchstquantigen Bahnen des vorausgehenden Edelgases besitzen. Falls die Zahl der Bahnen mit der für die Außenhülle des vorausgehenden Edelgases charakteristischen Quantenzahl vermehrt ist, sollen die dazu erforderlichen Elektronen mitgezählt werden.

System voraufgehende Xenon (O.-Z. 54). Von diesen sind aber nach den Bohrschen Vorstellungen 14 innerhalb der Xenon-Außensphäre eingelagert (entsprechend der Bildung der Elemente der seltenen Erden). Für uns kommen nur die entweder in gleicher Sphäre mit den Xenon-Außenelektronen oder noch weiter außerhalb angelagerten Elektronen in Betracht, und deren Zahl beträgt zehn, sowohl im neutralen Platinatom wie (wegen der Homöopolarität der Bindung) im Platintetrachlorid. Die Tatsache, daß das Platintetrachlorid nicht abgesättigt ist, sondern das Bestreben hat, noch zwei Chlorionen unter Bildung von $[\text{PtCl}_6]''$ anzulagern, soll im Sinne unserer Auffassung ein Anzeichen dafür sein, daß dem Zentralverein des Platins noch zwei Elektronen mehr, also zwölf Elektronen zukommen. Diese Zahl von zwölf Elektronen im Zentralverein ist nun aber charakteristisch für sämtliche auf eigentlicher chemischer Bindung¹⁾ aufgebauten Koordinationsverbindungen des Platins und zwar in allen Wertigkeitsstufen.

Daß z. B. dem Chlorokomplex des zweiwertigen Platins $[\text{PtCl}_4]''$ dieselbe Zentralvereinszahl zukommt, erkennt man sofort, wenn man berücksichtigt, daß das zweiwertige Platin zwei Elektronen weniger hat als das neutrale, also 8. Ergänzung auf 12 wird mithin gerade durch Anlagerung von 4 Cl' erreicht. So erklärt sich die Abhängigkeit der Koordinationszahl in derartigen Verbindungen von der Ladung des Zentralatoms.

Als weitere Beispiele seien angeführt vom vierwertigen Platin:

$[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]''$, $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]''$, $[\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{SO}_4)]''$, $[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}]''$,
 $[\text{PtO}_2\text{Cl}_2]''$, $[\text{PtO}_2(\text{SO}_4)]''$, $[\text{PtO}_2(\text{OH})\text{Cl}]''$, $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{J}_4]''$, $[\text{PtOCl}_4]''$,
 $[\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]''$; ferner $[\text{PtBr}_6]''$, $[\text{PtJ}_6]''$, $[\text{Pt}(\text{SCN})_6]''$ u. ähnl.

¹⁾ Bei der Formulierung der „Zentralvereine“ der Komplexe müssen wir vorderhand die Verbindungen von der Betrachtung ausschließen, die „neutrale Gruppen“ an das Zentralatom gebunden enthalten, also die Ammoniakate, die Aquoverbindungen und ähnliche, da es sehr fraglich ist, ob neutrale Gruppen in Komplexen durch gleichartige Kräfte gebunden werden wie andere Atome oder Radikale. Selbst wenn dieses der Fall wäre, hätten wir doch zunächst kein Kriterium dafür, mit wieviel Elektronen eine neutrale Gruppe bzw. ein Atom derselben sich an der Bildung des Zentralvereins beteiligt.

Weiterhin vom zweiwertigen Platin:

$[\text{PtCl}_4]''$, $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_3]''$, $[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{H})\text{Cl}_3]''$, $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2]''$,
 $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]''$, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2]''$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]''$; ferner $[\text{Pt}(\text{CN})_4]''$
 u. ähnl.

Vom dreiwertigen Platin wäre eventuell der, allerdings noch nicht ganz sichergestellte, Komplex $[\text{PtCl}_5]''$ hierher zu rechnen.

Dieselbe Zentralvereinszahl (12) kommt auch durchweg dem Palladium zu; ferner findet sie sich ganz vorwiegend beim Iridium und beim Rhodium. Jedoch bilden die beiden letztgenannten Elemente auch vereinzelt Verbindungen mit der Zentralvereinszahl 11. Noch um eine weitere Stufe erniedrigt wird die Zentralvereinszahl beim Übergang zum Osmium und Ruthen. Hier beträgt sie für gewöhnlich 10. Daneben findet sich aber auch beim Osmium und Ruthen noch die Zentralvereinszahl 12. Sie tritt hier freilich nur ganz vereinzelt auf, aber doch in verhältnismäßig beständigen Verbindungen. Die Flüchtigkeit der Tetroxyde ist vielleicht eine Folge einer gewissen Auszeichnung auch der Zentralvereinszahl 8 durch Stabilität. Infolge der Neigung zur Bildung eines Zentralvereins mit der Elektronenzahl 10 kann aber auch die Existenz von Ionen des Typus $[\text{RuO}_4\text{X}_2]''$ und $[\text{OsO}_4\text{X}_2]''$ (X = negativ einwertiges Radikal) erwartet werden. Tatsächlich sind diese beim Osmiumtetroxyd neuerdings durch F. Krauss¹⁾ gefunden worden. Beim Ruthen scheinen auch vereinzelt Verbindungen (allerdings von nicht großer Beständigkeit) mit den Elektronenzahlen 9 und 11 zu existieren.

Als Beispiel für die durch die Einführung der Zentralvereinselektronenzahlen zu erzielende Vereinfachung diene die in Tabelle 2 gebotene Übersicht über die Koordinationsverbindungen des Osmiums. In die Tabelle sind sämtliche bei diesem Element bekannten Typen der hier in Rede stehenden Klasse von Koordinationsverbindungen aufgenommen. Man sieht, wie trotz starker Verschiedenheit in Ladung und Koordinationszahl des Zentralatoms die Zentralvereinselektronenzahl konstant bleibt. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über sämtliche für die derzeit bekannten Koordinationsverbindungen

¹⁾ Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 145, 151 (1925).

der Platinmetalle in Betracht kommenden Zentralvereins-
elektronenzahlen. Die besonders bevorzugten sind darin durch
Fettdruck hervorgehoben.

Tabelle 2.
Acidokomplexe des Osmiums.

Komplex	Positive Ladung des Zentralatoms	Koordinations- zahl	Elektronenzahl des Zentralvereins
OsF_8	8	8	8
OsO_4	8	4	8
$[\text{OsO}_5\text{N}]^{1)}$	8	4	8
$[\text{OsCl}_5(\text{OH})]^{(?)}$	4	4	8
$[\text{OsO}_4\text{X}_2]'$	8	6	10
$[\text{OsO}_4]''$	6	4	10
$[\text{OsO}_3\text{X}_2]''$	6	5	10
$[\text{OsO}_2\text{X}_4]''$	6	6	10
$[\text{OsNX}_5]'$	6	6	10
$[\text{Os}(\text{NH}_2)\text{X}_5]''$	4	6	10
$[\text{OsX}_6]''$	4	6	10
$[\text{OsX}_5]''$	3	5	10
$[\text{OsJ}_4]''^{(?)}$	2	4	10
$[\text{Os}(\text{CN})_6]'''$	2	6	12

Tabelle 3.
Elektronenzahlen in den Zentralvereinen
der Platinmetalle.

Ruthen	Rhodium	Palladium
8, (9), 10, (11), 12	11, 12	12
Osmium	Iridium	Platin
8, 10, 12	11, 12	12

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Elektronen-
zahlen 10 und 12, die in den Zentralvereinen der Platinmetalle
durch Elektronenaufnahme zustande kommen, dieselben Zahlen

¹⁾ Faßt man die „Osmiamsäure“ mit Werner und Dinklage (Ber.
34, 2698 (1901)) als Imidoverbindung auf, so muß man dem Osmium
darin die Zentralvereinselektronenzahl 8 zuerteilen. In dem freien Ion
könnte diese Zahl auch 9 betragen.

Tabelle 4
Elektronenzahlen stabiler Vereine in den Außensphären der auf die Platinmetalle
folgenden Elemente

Silber	Cadmium	Indium	Zinn ¹⁾	Antimon ¹⁾	Tellur ¹⁾	Jod ¹⁾
10 in Ag ⁺	10 in Cd ²⁺	10 in In ³⁺	10 in Sn ⁴⁺ bzw. 10 + 6 z. B. in [SnCl ₆] ²⁻	10 in Sb ⁵⁺ bzw. 10 + 6 z. B. in [SbCl ₆] ³⁻	10 + 12 z. B. in [TeO ₆] ⁴⁻	10 + 12 z. B. in [JO ₆] ³⁻
12 z. B. in [Ag(CN) ₂] ⁻	12 in Cd	(12 in In)	12 in Sn ²⁺	12 in Sb ³⁺	10 + 8 z. B. in [TeO ₃] ²⁻	10 + 8 z. B. in [JO ₃] ⁻
Gold	Quecksilber	Thallium	Blei ¹⁾	Wismut ¹⁾	Polonium	?
8 in Au ³⁺						
10 in Au ⁺	10 in Hg ²⁺	(10 in Tl ³⁺)	(10 in Pb ⁴⁺)	(10 in Bi ⁵⁺)	—	—
12 z. B. in [AuCl ₄] ⁻	12 in Hg	12 in Tl ⁺	12 in Pb ²⁺	12 in Bi ³⁺	—	—

¹⁾ Das Zinn enthält in den Stannaten, Chlorostannaten usf. außerhalb der Sphäre der im positiven Ion vorhandenen 10 Elektronen noch 6 lockerer gebundene Elektronen im Zentralverein. Entsprechendes gilt für Blei, Antimon und Wismut, sowie für Tellur und Jod, nur daß die Zentralvereine der beiden letzteren in den Säuren der höchsten Wertigkeitsstufe wohl 12 und in denen der zweithöchsten Stufe wahrscheinlich 8 Elektronen enthalten.

sind, die in den Außensphären sämtlicher auf die Platinmetalle folgenden Elemente bis zum nächsten Edelgas sich gleichfalls durch Stabilität auszeichnen, hier jedoch im allgemeinen durch Elektronenabspaltung erreicht werden (siehe Tabelle 4). Beim Cadmium und Quecksilber liegen diese Elektronenvereinszahlen im neutralen Atom vor. Es ist bei diesen beiden Elementen also ein verhältnismäßig leichter Übergang in den Zustand des freien Atoms zu erwarten. Derselbe äußert sich in der relativ hohen Flüchtigkeit der beiden Stoffe. Auch das ihnen homologe Zink ist bekanntlich verhältnismäßig leicht flüchtig. Man kann vielleicht aus der Abnahme der Flüchtigkeit in der Richtung vom Quecksilber zum Zink schließen, daß die Neigung zur Bildung von Elektronenverbänden mit hoher Elektronenzahl in derselben Vertikalkolumne des periodischen Systems mit abnehmender Ordnungszahl des Elements abnimmt. Eine solche Regelmäßigkeit anzunehmen liegt um so näher, als sich bereits in der früheren Veröffentlichung für die Elemente mit den niedrigsten Ordnungszahlen kleinere Zentralvereinselektronenzahlen ergaben als für die Elemente mit den höheren Ordnungszahlen.

II.

Geht man von den Koordinationsverbindungen der Platinmetalle zu denen des Eisens über, so wird man hier in Analogie mit den diesem homologen Elementen Ruthen und Osmium eine Bevorzugung der Vereinselektronenzahlen 10 und 12 zu erwarten haben. Diese weist das zweiwertige Eisen in Komplexen des Typus $[\text{FeX}_4]^{2-}$ und $[\text{FeX}_6]^{4-}$ auf¹⁾, das dreiwertige Eisen dagegen in solchen des Typus $[\text{FeX}_5]^{3-}$ und $[\text{FeX}_7]^{3-}$. Die letzteren liegen in den von uns auf-

¹⁾ Für das zweiwertige Eisen (Ferro-Ion) ergeben sich, da das neutrale Eisenatom mit der Ordnungszahl 26 oberhalb der Argonaußensphäre 8 Elektronen besitzt, 6 Elektronen in der äußeren Sphäre, für das dreiwertige Eisen (Ferri-Ion) 5. Die Vereinselektronenzahlen 10 und 12 werden also beim zweiwertigen Eisen durch Anlagerung von 4 bzw. 6, beim dreiwertigen durch Anlagerung von 5 bzw. 7 einfach negativ geladenen Ionen erreicht. Entsprechend ist zur Bildung von Zentralvereinen mit den Elektronenzahlen 9 und 11 beim zweiwertigen Eisen die Anlagerung von 3 bzw. 5, beim dreiwertigen von 4 bzw. 6 einfach negativen Ionen erforderlich.

gefundenen organisch substituierten Ammoniumverbindungen der Formeln $\text{Am}_2[\text{FeCl}_5]$ und $\text{Am}_4[\text{FeCl}_7]$ vor; zudem besitzen aber auch die zahlreichen bekannten Eisen (3)-Doppelhalogenide des Typus $\text{M}_2[\text{FeX}_6, \text{H}_2\text{O}]$ die Vereinselektronenzahl 10. Das Wasser wird hier offenbar zur Beseitigung der räumlichen Asymmetrie des Komplexes eingelagert.

Nach der Koordinationslehre in ihrer bisherigen Form sollte man Bevorzugung von Hexachloroverbindungen mit dem Ion $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ erwarten. Es ist aber bisher erst eine solche Verbindung nachgewiesen worden: das Cäsiumhexachloroferriat, dessen Formulierung zudem unsicher ist, da es 1 Molekül Wasser enthält, von dem nicht feststeht, ob es inner- oder außerhalb des Komplexes sitzt. Da die dem Komplex $[\text{FeX}_6]^{3-}$ zukommende Elektronenvereinszahl 11 beim Ruthen, wenn auch untergeordnet, auftritt, so ist ihr, allerdings untergeordnetes, Vorkommen auch beim Eisen zu erwarten. Leichter als mit Ionen starker Säuren scheinen Verbindungen, die diesen Komplex enthalten, mit Ionen schwächerer Säuren wie Fluorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure gebildet zu werden. So findet sich dieser Typus in manchen Doppelfluoriden des dreiwertigen Eisens, bei denen aber stets neben dem Hexafluorosalz auch das Pentafluorosalz vorkommt¹⁾ und im roten Blutlaugensalz, das zwar stärker komplex, jedoch nicht beständiger, eher unbeständiger ist als das gelbe Blutlaugensalz mit der Vereinselektronenzahl 12.

Beim zweiwertigen Eisen sind die Komplexe mit den bevorzugten Vereinselektronenzahlen 10 und 12 gleichzeitig die aus räumlichen Gründen durch Stabilität ausgezeichneten. Hier sollten also vorwiegend Tetra- und Hexachloroverbindungen, dagegen höchstens in ganz untergeordnetem Maße Pentachloroverbindungen auftreten. Dies ist in der Tat der Fall. Verbindungen, die sicher einen Pentahalogenferroatkomplex enthalten, sind überhaupt nicht bekannt. Dies ist um so bemerkenswerter, als der Pentahalogenokomplex beim dreiwertigen Eisen der weitaus meist bevorzugte unter allen Halogenokomplexen ist.

Als niedrigste stabile Elektronenvereinszahl muß man beim

¹⁾ Die zweiwertigen Metalle bilden nur Pentafluoro-ferrate.

Eisen in Analogie mit dem Ruthen die Zahl 9 erwarten. Sie sollte, wenn die Annahme zutrifft, daß die Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl mehr zur Bildung von Elektronenvereinen mit niedriger Elektronenzahl neigen als die höher stehenden Homologen, sogar stärker als beim Ruthen hervortreten. Tatsächlich finden sich für die dieser Vereinslektronenzahl entsprechenden Verbindungen, mit dem Ion $[\text{FeX}_4]'$ beim dreiwertigen und mit dem Ion $[\text{FeX}_3]'$ beim zweiwertigen Eisen, auch in der Reihe der Eisendoppelchloride eine ganze Anzahl von Vertretern.

Zusammenfassung.

Als Beispiel dafür, wie das früher an den Sauerstoffsäuren abgeleitete Gesetz der homöopolaren Atombindung auf andere Klassen von Koordinationsverbindungen übertragen werden kann, wird dasselbe zur Deutung der Koordinationsverbindungen der Platinmetalle benutzt.

Es wird gezeigt, daß die Existenz der unlängst aufgefundenen Chloroferriate mit den Koordinationszahlen 5 und 7 auf Grund des Gesetzes der homöopolaren Atombindung voraussehen war.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg

184. Zu Fr. D. Chattaway und G. D. Parkes
„Substituierte Dihydropentazine. Eine neue Reihe
cyclischer Stickstoffverbindungen“¹⁾

Von

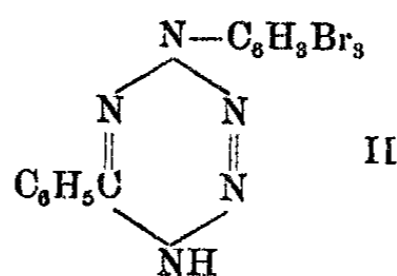
R. Stollé

(Eingegangen am 30. August 1926.)

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf ω -Hydrazino-
benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon (I)

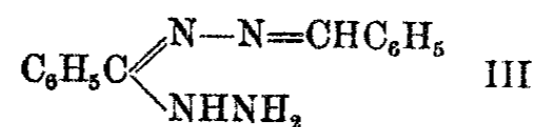


führt nach den genannten Forschern zu einem farblosen Pulver
vom Schmp. 172°, das sie als 1-[2',4'-Dibromphenyl]-5-phenyl-
1,4-dihydropentazin, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Br}_2$ (II)



ansprechen.

Benzalbenzenylhydrazonhydrazid²⁾ (III)



¹⁾ Chem. Zentralbl. 1926, I, 2003; Journ. Chem. Soc. 1926, 113.

²⁾ R. Stollé u. Fr. Helwerth, Ber. 47, 1132 (1914). „Über Um-
setzungen des Benzalbenzhydrazidchlorids und des Dibenzhydrazid-
chlorids“.

Berichtigungen

Band 113

S. 39 Formel	statt $C_{12}H_{10}O_5N_3$	muß heißen:	$C_{12}H_{10}O_5N_2$
S. 162 Z. 12 v. o.	„ $2[(C_8H_7) \dots$	„ „	$2J[(C_8H_7) \dots$
S. 169 Z. 13 v. u.	„ $C_{23}H_{85}O_2$	„ „	$C_{23}H_{85}O_2N$.
S. 214 Z. 7 v. u.	„ $C_{20}H_{17}O_3N_2$	„ „	$C_{20}H_{17}O_2N_3$.
S. 302 Z. 15 v. o.	„ $C_{11}H_8N_2O$	„ „	$C_{11}H_8O_2N_2$.

Band 114

S. 52 Z. 4 v. o.	statt $C_{19}H_{16}O_3N_3$	muß heißen:	$C_{19}H_{26}O_3N_3$.
S. 166 Z. 2 v. u.	„ $C_{80}H_{21}O_9N_4$	„ „	$C_{80}H_{22}O_9N_4$.
S. 171 Z. 5 v. u.	„ $C_{25}H_{27}O_3N$	„ „	$C_{25}H_{21}O_3N$.
S. 195 Z. 2 v. u.	„ $C_{33}H_{24}O_7Cl$	„ „	$C_{33}H_{28}O_7Cl$.
S. 207 Z. 11 v. o.	„ $C_{17}H_{17}NSO_3 \cdot H_2SO_4$	„ „	$C_{17}H_{15}NSO_3 \cdot H_2SO_4$.





Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

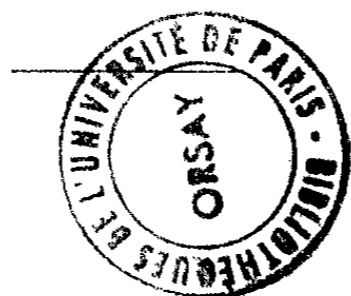
Band 113 und 114

Autorenregister

- Auwers, K. v. u. W. Herbener,** Über Ringsprengung u. Ringbildung bei Cumarandionderivaten 114, 313.
- Bauke s. E. Deussen.**
- Behaghel, Otto,** Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäureabkömmlingen beim Ersatz d. Sauerstoffs durch Schwefel und über Isomerieerscheinungen bei Thioglykolsäureabkömmlingen 114, 287.
- Berres, C. s. W. Dilthey, —, E. Hölterhoff u. H. Wübken.**
- Bertram, H. s. J. Tröger u. —.**
- Biltz, Heinrich u. Fritz Lachmann,** Zur Kenntnis der Alloxansäure 113, 309; Salze der Alloxansäure; ein Beitrag zur systematischen Untersuchung von Hydraten 113, 333.
- Biltz, Heinrich und Günther Schiemann,** Über den Mechanismus der Oxydation der Harnsäure 113, 77; die Umsetzung von Mesoxalsäure mit Harnstoff 113, 101.
- Biltz, Heinrich u. Karl Slotta,** Über die Herstellung von Hydantoinen 113, 233.
- Brandes, Hans s. H. Schmalfuß.**
- Deussen, Ernst,** Untersuchungen in der Mono- u. Sesquiterpenreihe, 2. Abh. 114, 63.
- Dilthey, W., C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken,** Beitrag zur Kenntnis der Spiro-di-benzopyrane (Heteropolare Kohlenstoffverb. IV) 114, 179.
- Dilthey, W., Grete Fröde u. H. Koenen,** Beitrag zur Kenntnis der o-Violone (Über Pyryliumverb. XVII; Arylierte Pyridine. VIII) 114, 153.
- Dischendorfer, Otto,** Die Bestimmung d. Summenformel hochmolekularer Naturstoffe 113, 1.
- Fischer, Ernst,** Über Solvatochromie 113, 192.
- Fröde, G. s. W. Dilthey, — u. H. Koenen.**
- Fuchs, R. s. G. Heller u. H. Lauth 113, 231/32.**
- Gaertner s. K. v. Auwers u. W. Herbener 114, 332ff.**
- Gerö, St. s. J. Tröger u. —.**
- Hacker s. E. Deussen.**
- Hantzsch, A.,** Über Konjunktions- und Komplexformeln 113, 185; Berichtigungen zu G. Hellers

- angeblichen Isomeren in der Isatiereihe u. zur sogen. Strukturassoziation 114, 57.
- Heller, Gustav u. Hellmuth Lauth, Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester 113, 225.
- Henke, R. s. G. Weissenberger, — u. F. Kawenoki.
- Henze, M., Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure, Cyankalium u. Benzaldehyd 113, 212.
- Herbener, W. s. K. v. Auwers u. —.
- Hölterhoff, E. s. W. Dilthey, C. Berres, — u. H. Wübken.
- Höpner, Th. s. W. Steinkopf u. —.
- K**awenoki, F. s. G. Weissenberger, R. Henke u. —.
- Kestenbach, J. s. J. Tröger u. —.
- Kirchsen, M. s. H. Rheinboldt u. —.
- Knoll, Robert, Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxiden 113, 40.
- Koenen, H. s. W. Dilthey, G. Fröde u. —.
- Kötz, A. u. Paul Merkel, Zur Kenntnis hydroaromatischer Alkamine 113, 49.
- Krückeberg, Fr. s. J. Tröger u. —.
- L**achmann, F. s. H. Biltz u. —.
- Lauth, H. s. G. Heller u. —.
- Lewyeff, H. s. A. Schaarschmidt u. —.
- M**adelung, W., Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe. II. (Mitbearbeitet von Friedr. Völker). Die farbigen Salze der Diphenylmethanreihe als Zwischenglieder zwischen den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe und ihren Stammformen vom Standpunkte der Komplexauffassung 114, 1.
- Meerwein, Hans, Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure. (Nach Versuchen von A. Ogait, W. Prang u. A. Serini) 113, 9.
- Merkel, P. s. A. Kötz u. —.
- Metzger, H. s. E. Müller u. —.
- Müller, Ernst u. Heinrich Metzger, Über die Bildung von Chloralkylsulfoxyd aus Rohacetylen und Chlor 114, 123.
- Müller, Ernst u. Karl Weisbrod, Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid 113, 30.
- O**ber, E. s. E. Deussen.
- Ogait, A. s. H. Meerwein.
- P**ack s. E. Deussen.
- Pape, C. s. J. Tröger u. —.
- Pfeiffer, Heinrich, Zur Darstellung des Acetessiganilids 114, 56.
- Prang, W. s. H. Meerwein.
- R**emy, H., Das Gesetz der homöopolaren Atombildung und die Koordinationsverbindungen der Platinmetalle 114, 337.
- Remy, H. u. H. J. Rothe, Eisenverbindungen mit den Koordinationszahlen fünf und sieben 114, 137.
- Rheinboldt, Heinrich u. Mariette Kirchsen, Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ von Systemen mit Mischkristallen 113, 199; Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. Das „Auftau-Schmelzdiagramm“ als Mikromethode 113, 348.
- Ritter, F. s. W. Treff, — u. H. Wittrisch.
- Roch, J. s. W. Steinkopf, — u. K. Schultz.
- Rothe, H. J. s. H. Remy u. —.
- S**chaarschmidt, A. u. H. Lewyeff, Über Schweflungs- und Oxydationsprodukte von Methylanthrachinonen 113, 48.
- Schaefer, R. s. J. Tröger u. —.
- Schiemann, G. s. H. Biltz u. —.
- Schmalfuß, Hans, Herstellung von Grignards Reagenz im Reagenzglas bei Gegenwart von Wasser 113, 46.
- Schultz, K. s. W. Steinkopf, J. Roch u. —.
- Serini, A. s. H. Meerwein.
- Slotta, K. s. H. Biltz u. —.

- Stamm, H. s. R. Stollé u. —.
- Steinkopf, Wilhelm u. Theodor Höpner, Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorsteers aus böhmischer Braunkohle 113, 137.
- Steinkopf, Wilhelm, Johannes Roch u. Karl Schultz, Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen, 3. Mitt. 113, 159.
- Stollé, R. 184. Zu Fr. D. Chattaway und G. D. Parkes „Substituierte Dihydropentazine. Eine neue Reihe cyclischer Stickstoffverbindungen“ 113, 348.
- Stollé, R. u. H. Stamm, Zur Kondensation von Cumarandionen mit Cumaranon 114, 242.
- Trautz, Max u. Edwin Ufer, Fragen d. organischen Chemie. II. Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds 113, 105.
- Treff, W., F. Ritter u. H. Wittrisch, Über deutsche ätherische Blütenextraktöle 113, 355.
- Tröger, J. u. H. Bertram, Beiträge zur Kenntnis der o-Chlor- und o-Brombenzylazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure 114, 269.
- Tröger, J. u. St. Gerö, Beiträge zur Kenntnis des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds 113, 293.
- Tröger, J. u. J. Kestenbach, Darstellung β -arylsulfonierter Chinaldinderivate mit o-ständigem Methoxyl; reduzierende Spaltung dieser Verbindungen und Untersuchung des Einflusses des o-ständigen Methoxyls auf die Basizität dieser Chinaldinderivate und auf die Reaktionsfähigkeit der α -ständigen Methylgruppe 114, 221.
- Tröger, J. u. Fr. Krückeberg, Über das Verhalten von α -substituierten β -Arylsulfon-o-methoxychinolinen gegen naszierenden Wasserstoff 114, 249.
- Tröger, J. u. C. Pape, Über den Einfluß des o-ständigen Methoxyls in β -Arylsulfon-o-methoxychinaldinderivaten bei Additions- und Kondensationsreaktionen u. über das Verhalten der Ausgangs- u. Kondensationsprodukte gegen naszierenden Wasserstoff 114, 199.
- Tröger, J. u. R. Schaefer, Über Halogen- und Nitroderivate von Benzol- und Toluolazonaphthylamin, ihre festen Diazoniumsalze und Versuche der Überführung der letzteren in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren 113, 268.
- Ufer, E. s. M. Trautz u. —.
- Völker, F. s. W. Madelung.
- Walbaum, Heinrich, Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas 113, 166.
- Weisbrod, Karl s. E. Müller u. —.
- Weissenberger, Georg, Richard Henke u. Fanny Kawenoki, Systeme mit Nitrobenzol u. Oxynitrobenzolen 113, 171.
- Weissenberger, Georg u. Fritz Schuster, Betrachtungen über den Dampfdruck 113, 180.
- Wittrisch, H. s. W. Treff, F. Ritter u. —.
- Wübken, H. s. W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. —.





Sachregister

- Acetessiganilid, Darst. (H. Pfeiffer) 114, 56.
- 2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 164.
- 2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 168.
- 1-Acetyl-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 245.
- Acetylendiurein (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 81/82, 89.
- Acetylendiurein-dicarbonensäure (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 94, 97.
- 1-Acetyl-3,5,5-trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 246.
- 5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 315.
- 5-Äthoxy-hydantoyl-äthylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 322.
- 5-Äthoxy-hydantoyl-amid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 321.
- Äthoxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) 114, 73.
- α -Äthylamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 259.
- α -Äthylamino-isobuttersäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 261.
- Äthylammonium-heptachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 147.
- Äthylammonium-tetrachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 147.
- 1-Äthyl-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 261, 262.
- 1-Äthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 258, 260.
- 1-Äthyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 261.
- Äthylphenole [m- u. p-], Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 151.
- Äthylphenoxyessigsäuren [o-, m-, p-] (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 153/54, 157.
- p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thioglykolsäure (O. Behaghel) 114, 307.
- Alkamine, hydroaromatische (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 49.
- 5-Alkoxy-hydantoyl-carbaminsäureester (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 313.
- 5-Alkoxy-pseudoharnsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 312.
- Allantoin (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 77/78, 81/82, 89.
- Allantoinsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 89.
- Alloxansäure (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 309, 311; Salze d. ~ 333.
- Alloxansäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 315.
- Allyloxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) 114, 73, 103.
- 3-Alkyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 235.
- α -Amido- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 265.
- α -Amido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 253, Jodmethylat, Red. 254.
- α -Amido- β (p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 264.
- α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 262.
- α -Amido- β (p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 267.
- α -Amido- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 260.
- Aminoacetonitrile (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 234.

- Amino-2 cyclohexanole-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 49, 50.
- α -Amino-diäthyl essigsäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 251.
- α -Aminoisobuttersäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 241.
- α -Amino-methyl-äthyl-essigsäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 249.
- α -Amino- β phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 298.
- Ammoniumpentachloroferriat (H. Remy u. J. Rothe) 114, 144.
- Amylsulfid, Oxydation (R. Knoll) 113, 45.
- β (o)-Anisolsulfon- α -benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 235.
- β (o)-Anisolsulfonchinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 231.
- β (o)-Anisolsulfon-o-methoxycarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 265.
- β (o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 226.
- β (o)-Anisolsulfon-o-methoxythiocarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 266.
- 1-Anisyl-3-acetyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 266.
- 1-Anisyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 266.
- 1-Anisyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 266.
- Arylglykolsäuren (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 139/141, 153.
- 1-Arylhantoine (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 235, 263.
- β -Arylsulfon-o-methoxychinaldine, Jodmethylat (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 230.
- β -Arylsulfon-o-methoxychinoline, α -substituierte u. nasc. Wasserstoff (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 249.
- „Aufbau - Schmelzdiagramme“ (H. Rheinboldt u. M. Kircheisen) 113, 199; ~ als Mikromethode 348.
- Auramintypus - Verb. (W. Madelung) 114, 10.
- Benzaldehyd, Chloressigsäure, Cyankalium (W. Henze) 113, 212.
- Benzal-o-methoxy- β -benzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 211. Reduktion 213.
- Benzal-o-methoxy- β (β)-naphthalinsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 115, 213. Reduktion 213.
- Benzal-o-methoxy- β (p)-phenetolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 212. Reduktion 213.
- Benzal-o-methoxy- β (p)-toluolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 212. Reduktion 213.
- β -Benzolsulfon-o-methoxycarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 256.
- β -Benzolsulfon-o-methoxycarbostyryläthyläther (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 260.
- β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 202. Reduktion 208.
- β -Benzolsulfon-o-methoxythiocarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 259.
- Benzopersäure, Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbb. durch ~ (H. Meerwein) 113, 9.
- N-Benzoylisatinsäureamid (G. Heller u. H. Lauth) 113, 232.
- N-Benzoylisatinsäureester (G. Heller u. H. Lauth) 113, 231.
- N-Benzoylisatinsäureesteroxim (G. Heller u. H. Lauth) 113, 232.
- N-Benzoylisatinsäureesterphenylhydrazon (G. Heller u. H. Lauth) 113, 230.
- N-Benzoyl-Py-tetrahydro- β -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 299.
- Benzyliden-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 215.
- Benzyl-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 215.
- Benzylsulfid, Oxydation (R. Knoll) 113, 45.
- Berichtigung 113, 360.
- Berichtigungen zu G. Hellers angeblichen Isomeren in d. Isatinreihe und zur sogen. Strukturassoziation (A. Hantzsch) 114, 57.
- Binäre Systeme, Unters. (H. Rheinboldt u. M. Kircheisen) 113, 199.

- p,p'-Bis-thio-glykolsäure-diphenyl-disulfid (O. Behaghel) 114, 309.
- Bornylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 13, 28; Reinigung durch partielle Oxydation 18.
- o-Brombenzolazo- α -naphthalinazo- β -naphthol (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 281.
- o-Brombenzolazo- α -naphthalinazoresorcin (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 281.
- [o,m,p]-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 276/77/78; o-~ (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 281.
- o-Brombenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 287, (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 282.
- p-Brombenzolazo- α -naphthalinhydrzinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 288; o-~ (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 282.
- o-Brombenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 279.
- [α ,m,p]-Brombenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 271.
- p-Brombenzolazo- α -naphthylazo- β -naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 279.
- p-Brombenzolazo- α -naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 279.
- β (p)-Brombenzolsulfon- α -benzal- α -methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 234.
- β (p)-Brombenzolsulfon- α -methoxycarbostryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 264.
- β (p)-Brombenzolsulfon- α -methochinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 224.
- Butylammonium-heptachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 148.
- Butylammonium-tetrachloroferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 147.
- Camphen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 13, 27, 28.
- N-Carbäthoxyanthranilsäure (G. Heller u. H. Lauth) 113, 229.
- N-Carbäthoxyisatinsäure (G. Heller u. H. Lauth) 113, 228.
- N-Carbäthoxyisatinsäurephenylhydrazon, Phenylhydrazinsalz (G. Heller u. H. Lauth) 113, 229.
- N-Carbomethoxyanthranilsäure (G. Heller u. H. Lauth) 113, 231.
- N-Carbomethoxyisatinsäure (G. Heller u. H. Lauth) 113, 230.
- Carvacrol (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 151.
- γ -Caryophyllen, Anlagerung mit Mercuriacetat (E. Deussen) 114, 96.
- Caryophyllene (E. Deussen) 114, 65, 81; Anlagerung von Brom an ~ 85; Anlagerung von Mercuriacetat an α , β -~ 86; Umsetzung d. entstand. Verb. mit anorg. Verbb. 87-93, mit org. Verbb. 94, 95; Anlagerungsprodukt d. γ -~ mit Mercuriacetat 96; Über d. Nitrosite d. opt-aktiven ~ 99; blaues β -Nitrosit 99; Jodprodukt hiervon 105; Verhalten d. ~ geg. Natrium u. Amylalkohol 110.
- Caryophyllenglykole (E. Deussen) 114, 84.
- γ -Caryophyllenhydroxymercuriacetat 114, 96.
- Chinaldinderivate, β -arylsulfonierte mit o-ständigem Methoxyl (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 221.
- Chloralkylsulfoxyd, Bildung aus Rohacetylen u. Chlor (E. Müller u. H. Metzger) 114, 123.
- α -Chlor- β (o)-anisolsulfon- α -methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 266.
- o-Chlorbenzolazo- α -naphthalinazom-phenylendiamin (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 274.
- o-Chlorbenzolazo- α -naphthalinazoresorcin (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 274.
- α -Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 273.
- [o,m,p]-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 274/75/76.

- o-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 275.
- m-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 285.
- m-Chlorbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 285; o- \sim (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 275.
- α -Chlorbenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 270.
- [o,m]-Chlorbenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 270; α - \sim (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 271.
- m-Chlorbenzolazo- α -naphthylazo- β -naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 275.
- m-Chlorbenzolazo- α -naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 275.
- β (p)-Chlorbenzolsulfon- α -benzal- α -methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 234.
- β (p)-Chlorbenzolsulfon- α -methoxycarbostryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 263.
- β (p)-Chlorbenzolsulfon- α -methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 226.
- α -Chlor- β -benzolsulfon- α -methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 257.
- α -Chlor- β (p)-chlorbenzolsulfon- α -methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 263.
- Chlor-2-cyclohexanol-1, Acetylesther (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 64; Benzoesäureester 64, p-Nitrobenzoesäureester 65.
- Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion, Kond. mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 246.
- Chloressigsäure, Cyankalium u. Benzaldehyd, neue Umsetzung (M. Henze) 113, 212.
- α -Chlor- β (p)-phenetolsulfon- α -methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 267.
- o-Chlor-phenyl-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 297.
- Chlor-5-tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 247.
- α -Chlor- β (p) toluolsulfon- α -methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 261.
- Cinnamyliden- α -brombenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 284.
- Cinnamyliden- α -chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 277.
- Cumarandionderivate, Ringsprengung u. Bildung (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 313.
- Cumarandione, Kond. mit Cumaranonen (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 242.
- Cyan-1-cyclohexanol-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 50.
- N-[α -Cyan-isopropyl]-N-äthylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 262.
- [α -Cyan-isopropyl]-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 243.
- N-[α -Cyan-isopropyl]-N-methylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 256.
- N-[α -Cyan-isopropyl]-N-methyl-N'-phenylharnstoff (A. Biltz u. K. Slotta) 113, 257.
- Cyankalium, Benzaldehyd u. Chloroessigsäure (M. Henze) 113, 212.
- N-Cyanmethyl-N-äthylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 259.
- N-[α -Cyanmethyl]-N-methylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 253.
- N-Cyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 71.
- Dampfdruck**, Betrachtungen über den \sim (G. Weissenberger u. F. Schuster) 113, 180.
- p₂-Diacetyldiamino-thiobenzophenon (W. Madelung) 114, 46.
- Diäthylamino-2-cyclohexanol-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 63; Benzoylesther 63.
- Diäthylamino-2-cyclohexanolbenzoesäureester-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 65.
- Diäthylbenzylphenylammoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 160.

- 5,5-Diäthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 250, 251.
 Diäthyl-ureido-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 251.
 5,5-Dialkylhydantoine (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 237.
 1,3-Dialkyl-hydantoylamide (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 314.
 7,9-Dialkyl-4-oxy-4,5-dihydro-harnsäuren (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 314.
 p_2 -Diamido-benzophenonimid (W. Madelung) 114, 43.
 p_2 -Diamidobenzophenon-phenylimid (W. Madelung) 114, 42.
 p, p' -Diamidodiphenyl-cyanaminomethan (W. Madelung) 114, 44.
 p_2 -Diamido-thiobenzophenon (W. Madelung) 114, 44.
 as-Dianisyläthylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 11, 25.
 α -Dibenzylamino- β -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 300.
 α, β -Dichloräthansulfosäure aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) 114, 134.
 Dichloräthylsulfoxyd, Reaktionen (E. Müller u. H. Metzger) 114, 127.
 β, β' -Dichlordiäthylsulfid aus β, β' -Dichlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) 114, 135.
 β, β' -Dichlordiäthylsulfon aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) 114, 134.
 β, β' -Dichlordiäthylsulfoxyd aus $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) 114, 133.
 1,3-Dichlor-3,5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 248.
 Dicyclohexanmorpholin (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 70; Nitrosoverb. 71.
 2,6-Di-(2,4-dioxyphenyl)-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 177.
 Dihydrocaryophyllen (E. Deussen) 114, 83.
 Dihydrosanten (E. Deussen) 114, 114.
 4,6-Dimethyl-2-äthoxybenzoesäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 335.
 4,6-Dimethyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 335.
 Dimethylamido-benzylidenmethylamin (W. Madelung) 114, 48.
 p -Dimethylaminobenzylidenanilin (W. Madelung) 114, 40.
 Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 63.
 Dimethylamino-2-cyclohexanol- p -aminobenzoessäureester-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 68.
 Dimethylamino-2-cyclohexanolbenzoessäureester-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 66.
 Dimethylammonium-tetra-, penta- und heptachloroferriate (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 145.
 Dimethyl-4,6-cumarandion, Kond. mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaron (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 244.
 4,6-Dimethyl-cumarandion, $\alpha(\beta)$ -Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 325/27.
 Dimethyldibenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultze) 113, 161.
 Dimethyldibenzylarsoniumtrijodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultze) 113, 163.
 1,3-Dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 254.
 5,5-Dimethylhydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 240, 243.
 1,3-Dimethyl-5-methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 320.
 4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenylglyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 334.
 α, α -Dinaphthylsulfid, Oxydation (R. Knoll) 113, 45.
 Dinitro- p -kresol (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 156.
 Dinitronaphtholäther (E. Müller K. Weisbrod) 113, 39.
 Dinitronaphthylamin (E. Müller u. K. Weisbrod) 113, 38.
 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid (E. Müller u. K. Weisbrod) 113, 30, 35.

- Dioxo-bernsteinsäure-äthylester (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 95.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (o)-anisolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 238.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β -benzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) 114, 217.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-brombenzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 237.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxychinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 239.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-chlorbenzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 237.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (β)-naphthalinsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) 114, 219.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (o)-phenetolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 238.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-phenetolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) 114, 218.
- 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-toluolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) 114, 218.
- 3,4-Dioxybenzyl-o-methoxychinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 240.
- Dioxy-2,2'-dicyclohexylamine (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 49.
- 2,2'-Dioxydicyclohexylamin, Triacetat (A. Kötze und P. Merkel) 113, 70.
- Dioxy-glyoxalidon-dicarbonsäure-äthylester (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 95.
- 2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 177.
- 2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 176.
- 2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,6-di-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 174.
- as-Diphenyläthylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 11, 25.
- Diphenyljodoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 164.
- 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-perchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 178.
- Diphenylmethyl- α -naphthylsulfid (R. Knoll) 113, 43, 45.
- Diphenylmethyl- α -naphthylsulfoxyd (R. Knoll) 113, 43.
- Diphenylmethylphenylsulfid (R. Knoll) 113, 42, 45.
- Diphenylmethylphenylsulfon (R. Knoll) 113, 43.
- Diphenylmethylphenylsulfoxyd (R. Knoll) 113, 42.
- 1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridinium, Perchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 172.
- 1,6-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 175.
- 1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridinium-pikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 169.
- 2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 178.
- 1,1-Diphenylpropylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 11, 26.
- Ditolyljodoniumtrijodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 165.
- Eisenverbb.** mit den Koordinationszahlen fünf und sieben (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 137.
- Eugenol, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 11, 12, 26.

- F**arbstoff aus Tetramethyl-*p*₂-diamidothiobenzophenon (W. Madelung) 114, 55.
l- α -Fenchon, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 13, 27, 28.
 Formaldehyd, monomerer (M. Trautz u. E. Ufer) 113, 105.
 Formylanthranilsäure (G. Heller u. H. Lauth) 113, 229.
 Formylisatinsäure (G. Heller u. H. Lauth) 113, 228.
- G**artennelkenextraktöl (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch) 113, 357.
 Generatorsteer, phenolische Bestandteile (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 137.
 Ginsterblütenextraktöl (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch) 113, 360.
 Glykolsäureabkömmlinge, Veränderung der Acidität (O. Behaghel) 114, 287.
 Glykol-diäthyläther (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 312.
 Grignards Reagens, Herstellung; Vorlesungsversuch (H. Schmalzfuß) 113, 46.
- H**arnsäure, Mechanismus d. Oxydation d. ~ (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 77.
 Harnstoffchlorhydrid u. Eisenchlorid (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 149.
 Hydantoin - carbonsäureabkömmlinge; Übersicht (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 110/11.
 Hydantoine, Herst. (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 233, 237 ff.
- I**satinkohlensäureäthylester (G. Heller u. H. Lauth) 113, 228.
 Isatinnatrium, Einw. auf Chlorkohlensäureester (G. Heller u. H. Lauth) 113, 225.
 Isatin- β -phenylhydrazon (G. Heller u. H. Lauth) 113, 232.
 Isocaryophyllenalkohol (E. Deussen) 114, 120.
 Isoeugenol, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 11, 12, 26.
 Isomeren in der Isatinreihe, Berichtigungen (A. Hantzsch) 114, 57.
- β -Isopropyl- δ -acetyl-n-valeriansäure (H. Meerwein) 113, 22.
 Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion, Kond. mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé und H. Stamm) 114, 247.
 Isopropyl-4-trimethyl-7,4',6'-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 248.
 Isosafrol, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 11, 12, 26.
- J**asminblütenextraktöl, deutsches (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch) 113, 358.
 Jodoformanlagerungsprodukte (W. Steinkopf, J. Roch und K. Schultz) 113, 160.
- K**affoliden (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 312.
 Kaliumpentachloroferrat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 143.
 Komplex- u. Konjunktionsformeln (A. Hantzsch) 113, 185.
 Kresoxyessigsäuren (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 155/56.
- L**eitfähigkeitsmessungen am Methylammonium-heptachloro-hemiquo-ferrat usw. (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 149.
d-Limonen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 14, 19, 28.
 Limonen-1,2-glykol (H. Meerwein) 113, 20.
 Limonen-1,2-monoxyd (H. Meerwein) 113, 19.
 Lupinenblütenextraktöl (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch) 113, 359.
- M**agnesiumpentachloroferrat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 143.
 Menthan-1,2-diol (H. Meerwein) 113, 20.
*l*⁸-Menthen-1,2-diol (Limonen-1,2-glykol (H. Meerwein) 113, 20.
 Mesitoxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 154.
 Mesoxalsäure, Umsetzung mit Harnstoff (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 101. (H. Biltz u. F. Lachmann) 334.

- o-Methoxy- α -amino- β -phenylcholin, Red. (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 299.
- o-Methoxy- β -arylsulfonchinaldine Kond. mit Aldehyden u. Phthalsäureanhydrid (J. Tröger u. C. Pape) 114, 211.
- p-(m)-Methoxybenzyliden-o-halogenbenzolazo- α -naphthylhydrazone (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 276, 278, 283.
- o-Methoxycarbo-styrylcarbonsäure (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 308.
- o-Methoxychinaldin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 295.
- o-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 304.
- 5-Methoxy-1,3-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 321.
- 5-Methoxy-hydantoin-carbonsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 325.
- 5-Methoxy-hydantoin-5-carbonsäure-methylester (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 316.
- 5-Methoxy-hydantoyl-phenylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 325.
- Methoxyl, o-ständiges, Einfluß . . . (J. Tröger u. C. Pape) 114, 199.
- 6-(4-Methoxy)-2-(4-methoxy-2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 170.
- 2-(2-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde und H. Koenen) 114, 162.
- o-Methoxy- α -oxychinolin- β -carbonsäure (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 308.
- 2-(2-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 162.
- 4-(4-Methoxyphenyl)-6-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-2-(4-methoxy-2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 176.
- o-Methoxy-phenyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 300.
- o-Methoxy-Py-tetrahydrochinaldin, Benzoylverb. (J. Tröger u. C. Pape) 114, 210.
- 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 328.
- 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-amid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 330.
- 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-carbaminsäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 329.
- 5-Methyl-2-äthoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 334.
- 5-Methyl-5-äthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 249, 250.
- Methyläthylketon u. β -Naphthol- α -aldehyd (W. Dilthey, C. Berres, E. Höfelerhoff u. H. Wübken) 114, 190. ~ u. Resorcyaldehyd 197.
- Methyl-äthyl-ureido-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 249.
- α -Methylamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 252.
- Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 51, 60.
- α -Methylamino-isobuttersäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 255.
- Methylammonium-tetra- und heptachloro-hemiaquo-ferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 144/45.
- Methylantrachinone, Schwefelungs- und Oxydationsprodukte (A. Schaarschmidt u. H. Lewyeff) 113, 48.
- (2-Methyl-3-benzolsulfon-8-methoxychinaldin) (J. Tröger u. C. Pape) 114, 202.
- Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 51, 52, 59, 62.
- Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 51, 59, 62.
- Methylenamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 239.
- 1-Methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 252, 254.
- 3-Methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 240.
- o,(p)-Methyl-mercapto-phenyl-thioglykolsäure (O. Behaghel) 114, 304.
- 5-Methyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 333.

- 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxyhydantoyl-methylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 326. — äthylamid 327.
- 1-Methyl-4-methylimino-5-methoxyhydantoylamide (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 313.
- 2-Methyl-[3,4,5,6]-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 281/82/83.
- 2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 290/91.
- 2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 290.
- 2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 291.
- 2-Methyl-[3,5,6]-nitrobenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 272/73.
- 6-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 272.
- 2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylazo- β -naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 283.
- 2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 283.
- Methylpentadecanon (H. Walbaum) 113, 168.
- 3-Methyl-spiro-benzo-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 192.
- 3-Methyl-spiro-dibenzopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 187.
- 3-Methyl-spiro-di-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 190.
- Methyltribenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 163.
- Michlers Keton (W. Madelung) 114, 49; Acetale 52; Diäthylmercaptol 52; Gemischtes Mercaptol-acetol 53.
- Monoäthylenglykoxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) 114, 73.
- Moschusaroma (H. Walbaum) 113, 166.
- Muscol (H. Walbaum) 113, 168.
- Muscolphenylurethan (H. Walbaum) 113, 168.
- Muscon, Oxydation (H. Walbaum) 113, 167.
- β -Naphthalinsulfonacetone (J. Tröger u. C. Pape) 114, 204.
- $\beta(\beta)$ -Naphthalinsulfon-*o*-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 204. Reduktion 210.
- β -Naphthol- α -aldehyd und Aceton, Salzsäure Salze (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 188.
- β -Naphthol- α -aldehyd und Methyläthylketon, salzsaures Salz (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 190.
- β -Naphthol- α -aldehyd und Phenylacetone (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 193.
- Nitrobenzol, Systeme mit \sim u. Oxy-nitrobenzolen (G. Weissenberger, R. Henke u. F. Kawenski) 113, 171.
- [*o,m,p*]-Nitrobenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 279/80.
- p*-Nitrobenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 290.
- [*o,m,p*]-Nitrobenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 272.
- 4-Nitro-1,2-naphthochinon-dioxim-peroxyd (E. Müller u. K. Weisbrod) 113, 86, 88.
- 1-Nitro-3,5,5-trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 114, 247.
- Oxalursäure (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 77/78, 89.
- Oxonsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 77/78.
- Oxyacetylendiurein-carbonsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 77/78, 84, 87.
- o*-Oxybenzyliden-*p*-brombenzolazo- α -naphthalinhydraxon (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 288.
- o*-Oxybenzyliden-*m*-chlorbenzolazo- α -naphthalinhydraxon (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 285.

- o(p)-Oxybenzyliden-o-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 277/78.
- o-Oxybenzyliden-2-methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 292.
- α -Oxy- α -carbäthoxy- β -oxydihydroindol (G. Heller u. H. Lauth) 113, 229.
- α -Oxy- α -carboxy- β -oxydihydroindol (G. Heller u. H. Lauth) 113, 228.
- 2-Oxy-2-carboxy-4-oxytetrahydrochinolin (G. Heller u. H. Lauth) 113, 229.
- α -Oxy- β -cyan-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 302.
- N-o-Oxycyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 (A. Kötz u. P. Merkel) 113, 72.
- N-o-Oxycyclohexyl-cyclohexan-amin-1-carbonsäure-1 (A. Kötz u. P. Merkel) 113, 74.
- Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbb. durch Benzopersäure (H. Meerwein) 113, 9.
- 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenylglyoxylsäure, Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 327.
- 5-Oxy-hydantoin-carbonsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 309.
- 5-Oxy-hydantoyl-amide (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 317.
- α -Oxy-o-methoxychinolin- β -carbonsäure (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 304.
- 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 173.
- 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 172.
- 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 175.
- 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 171.
- 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 171.
- 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 164.
- 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 164.
- 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 168.
- 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxophenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 166.
- 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 168.
- 6-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-2-(2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 165.
- Oxynitrobenzole, Systeme mit Nitrobenzol u. den ~ (G. Weissenberger, R. Henke u. F. Kawenoki) 113, 171.
- 2-(2-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 161.
- o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 332.
- α -Oxy- β -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 301.
- 2-(2-Oxyphenyl)-4-phenyl-6-(2-oxo-4-methylphenyl)pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 166.
- 5-Oxy-pseudoharnsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 77, 99.
- 4-Oxy-5-ureido-glyoxalidon-(2) (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 84.
- Paonol, Pyrylium- u. Pyridiniumsalze aus ~ (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 169.
- β (o)-Phenetolsulfon- α -benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 235.
- β (p)-Phenetolsulfon-o-methoxycarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 267.
- β (o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 227.

- β (p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 203; Reduktion 210.
- Phenole, Nachweis im Teer (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 154.
- Phenoxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 155.
- 1-Phenyl-3-acetyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 265.
- α -Phenylamido- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 266.
- α -Phenylamido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 258.
- α -Phenylamido- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 262.
- as-Phenylanisyläthylen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 11, 25.
- 1-Phenyl-2,6-di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 177.
- p-Phenyl-bis-thio-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 310.
- 1-Phenyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 263, 266.
- 3-Phenylhydantoine (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 236, 267.
- α -Phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 296.
- 1-Phenyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 265.
- 1-Phenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 174.
- 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 193.
- 3-Phenyl-spiro-naphtho-benzopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 196.
- Phenylsulfid, Oxydation (R. Knoll) 113, 45.
- Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 139/41.
- Pinen, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 13, 27, 28.
- Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 74.
- Piperidyl-1-cyclohexancarbonsäure-1, Säureamid (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 76.
- Piperonalkondensationsprodukte, Reduktion (J. Tröger u. C. Pape) 114, 219.
- α -Propenyl- β (p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 232.
- α -Propenyl- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 233.
- Propylammonium-tetra- und heptachloroferriate (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 147.
- α -Propylenglykoxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) 114, 102.
- Propyltribenzylammoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch und K. Schultz) 113, 162.
- Pseudocumenol, Phenylurethan (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 151.
- Pseudocumenoxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 154.
- Pyryliumverb. aus o-Oxy- u. o-Methoxyacetophenonen (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 161.
- Py-Tetrahydro- α -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 297.
- Py-Tetrahydro-o-methoxychinaldin, Benzoylverb. (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 231.
- Py-Tetrahydro- β -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 299.
- Resorcyaldehyd u. Methyläthylketon (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 197.
- Safrol, Benzopersäureoxydation (H. Meerwein) 113, 11, 12, 26.
- Salicylaldehyd und Methyläthylketon, Salzsaures Salz (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 187.
- Salze, farbige, d. Di- und Triphenylmethanreihe (W. Madelung)

- 114, 1; ~ d. aminosubstituierten arom. Ketone u. Thioketone 20; ~ von Phenolaldehyden u. -ketonen 29.
- Santen (E. Deussen) 114, 111.
- Santennitrosit (E. Deussen) 114, 115.
- Santennitrosithydrochlorid (E. Deussen) 114, 117.
- Santenol (E. Deussen) 114, 114.
- Schiffsche Basen aus Dimethylaminobenzaldehyd u. ihre Salze (W. Madelung) 114, 16.
- Solvatochromie (E. Fischer) 113, 192.
- Spiro-di-benzopyrane (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 179.
- Spiro-di-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 189.
- Sulfide \rightarrow Sulfoxyde (R. Knoll) 113, 40.
- Sulfoxyde \leftarrow Sulfide (R. Knoll) 113, 40.
- Summenformel, hochmolekularer Naturstoffe (O. Dischendorfer) 113, 1.
- Terpene, Oxydationsgeschwindigkeit (H. Meerwein) 113, 13.
- Terpenreihe (Mono- und Sesqui-), Untersuchungen in der ~ (E. Deussen) 114, 63.
- α -Terpineol, Benzoessäureoxydation (H. Meerwein) 113, 16, 29.
- Tetrabenzylarsoniumjodid - Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 164.
- Tetrachlordiäthylsulfid aus Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) 114, 135.
- Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) 114, 128.
- $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Tetrachlordiäthylsulfoxyd, Synthese aus β, β' -Dichloräthylsulfid (E. Müller u. H. Metzger) 114, 136.
- α -Tetrahydro-carvon (H. Meerwein) 113, 21.
- Tetrahydro-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 255.
- Tetramethylammonium-tetrachlorferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 146.
- Tetramethyldiamidodiphenyl-äthylmercapto-cyanmethan (W. Madelung) 114, 54.
- Tetramethyl-diamido-diphenylcyan-carboniumfarbsalz, Äthylthiocarbinolbase (W. Madelung) 114, 54.
- Tetramethyl-p₂-diamidothiobenzophenon, Farbstoff aus ~ (W. Madelung) 114, 55.
- Tetramethyldiamido-thiobenzophenon, Leukocyanid d. Äthylmercaptofarbsalzes aus ~ (W. Madelung) 114, 54.
- Tetramethyl-diaminobenzophenon, Perchlorate (W. Madelung) 114, 49, 50; Einw. von Essigsäureanhydrid auf Michlers Keton 50.
- Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylmercapto-äthoxy-methan (W. Madelung) 114, 53.
- Tetramethyldiaminodiphenyl-dicyan-methan) 114, 52.
- 1,3,5,5'-Tetramethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 257.
- Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 245.
- Thio-hydrochinon-mono-essigsäure (O. Behaghel) 114, 308.
- β (p)-Toluolsulfon-o-methoxycarbo-styryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 261.
- β (p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 203; Reduktion 210.
- β (p)-Toluolsulfon-o-methoxythiocarbo-styryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 262.
- m-Tolyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 300.
- p-Tolyliden-o-brombenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 284.
- Tribenzylsulfoniumjodid - Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 164.
- 2,4,6-Tri-(4-methoxyphenyl)-2-(2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 173.
- Trimethylammonium-tetra-u.pentachloro-ferriat (H. Remy u. H. J. Rothe) 114, 146.

- Trimethylbenzylarsoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch und K. Schultz) 113, 162.
- 1,3,7-Trimethyl-harnsäureglykoldimethyläther (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 313.
- 1,5,5-Trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 255, 256.
- 3,5,5-Trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 245.
- 1,5,5-Trimethyl-3-phenyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 257, 258.
- Triphenylmethylphenylsulfid (R. Knoll) 113, 44, 45.
- Triphenylmethylphenylsulfoxid (R. Knoll) 113, 44.
- Ureidotartronsäure (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 333.
- Uroxansäure (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 77/78.
- Valeriansäure (H. Walbaum) 113, 170.
- Veilchenblättereextraktöl (W. Treff, F. Ritter u. H. Wittrisch, 113, 357.
- o-Violone (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 153.
- 1,3,5-Xylenol (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 156.
- sym. m-Xylenol, Äthyläther (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 335.
- Xylenole, Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 151.
- Xylenoxyessigsäuren, [1,2,3-, 1,3,2-] (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 154.

Formelregister

C₂-Gruppe

C₂H₄O₂Cl₂S α, β -Dichloräthansulfosäure (E. Müller u. H. Metzger) 114, 135.

C₃-Gruppe

C₃H₆N₂ α -Methylamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 253.

C₄-Gruppe

C₄H₈N₂ α -Aminoisobuttersäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 242.

α -Äthylamino-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 259.

— 4 III —

C₄H₄Cl₂S β, β' -Dichlordiäthylensulfid (E. Müller u. H. Metzger) 114, 135.

C₄H₄Cl₄S Tetrachlordiäthylsulfid (E. Müller u. H. Metzger) 114, 136.

C₄H₇ON₃ N-[α -Cyanmethyl]-N-methylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 254.

— 4 IV —

C₄H₄OCl₂S β, β' -Dichlordiäthylensulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) 114, 133.

C₄H₄O₂Cl₂S β, β' -Dichlordiäthylensulfon (E. Müller u. H. Metzger) 114, 134.

C₄H₆OCl₄S Tetrachlordiäthylsulfoxyd (E. Müller u. H. Metzger) 114, 132, 136.

C₅-Gruppe

C₅H₁₀N₂ α -Amino-methyl-äthyl-essigsäurenitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 249.

α -Methylamino-isobuttersäure-nitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 255.

— 5 III —

C₅H₆O₅N₄ Oxy-acetylendiurein-carbonsäure (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 86/87.

C₅H₉ON₃ [α -Cyan-isopropyl]-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 243.

N-Cyanmethyl-N-äthylharnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 260.

C₅H₉O₅N₃ 5-Oxy-hydantoyl-methylamid, Monohydrat (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 318.

— 5 IV —

$C_5H_6O_2N_2Cl_2$ 1,3-Dichlor-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta)
113, 248, 249.

C₆-Gruppe

$C_6H_{13}N_2$ α -Amino-diäthyl-essigsäure-nitril (H. Biltz u. K. Slotta)
113, 251.
 α -Äthylamino-isobuttersäure-nitril (H. Biltz u. K. Slotta)
113, 261.

— 6 III —

$C_6H_6O_6N_4$ Acetylendiurein-dicarbonensäure (H. Biltz u. G. Schiemann)
113, 98.

$C_6H_8O_6N_2$ 5-Äthoxy-hydantoin-carbonsäure (H. Biltz u. F. Lachmann)
113, 323/24.

$C_6H_9O_4N_3$ 1-Nitro-3,5,5-trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta)
113, 247.

5-Oxy-hydantoyl-äthyl-amid (H. Biltz u. F. Lachmann)
113, 319.

$C_6H_{10}O_2N_2$ 5-Methyl-5-äthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 250.
1,5,5-Trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 257.

1-Äthyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 261.

$C_6H_{11}ON_3$ Methyl-äthyl-ureido-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113,
250.
N-[α -Cyan-isopropyl]-N-methylharnstoff (H. Biltz u. K.
Slotta) 113, 256.

C₇-Gruppe

$C_7H_{10}O_2N_2$ 1-Acetyl-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta)
113, 246.

$C_7H_{11}O_4N_3$ 5-Äthoxy-hydantoyl-methylamid (H. Biltz u. F. Lachmann)
113, 322.

$C_7H_{12}O_2N_2$ 5,5-Diäthyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 252.
1,3,5,5-Tetramethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113,
257.

1-Äthyl-5,5-dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113,
262.

$C_7H_{13}ON_3$ Diäthyl-ureido-acetonitril (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 251.
N-[α -Cyan-isopropyl]-N-äthyl-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta)
113, 262.

$C_7H_{13}OCl$ Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 (A. Kötz u. P. Merkel)
113, 60.

$C_7H_{13}O_5N_3$ 5-Oxyhydantoyl-methylamid, Alkoholat (H. Biltz u. F.
Lachmann) 113, 317.

$C_7H_{15}ON$ Methyl-1-amino-3-cyclohexanol-4 (A. Kötz u. P. Merkel)
113, 62.

C₈-Gruppe

$C_8H_7O_3Cl$ o-Chlor-phenyl-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 297.

$C_8H_8O_2S_2$ Thio-hydrochinon-monoessigsäure (O. Behaghel) 114, 309.

$C_8H_{10}O_6N_4$ Acetylendiurein-dicarbonensäure-dimethylester (H. Biltz u. G.
Schiemann) 113, 97.

$C_8H_{12}O_2N_2$ 1-Acetyl-3,5,5-trimethyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta)
113, 246.

- $C_8H_{12}O_5N_2$ 5-Äthoxy-hydantoin-5-carbonsäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 316.
 $C_8H_{13}O_2Cl$ Chlor-2-cyclohexanol-1, Acetylcster (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 64.
 $C_8H_{13}O_4N_3$ 5-Äthoxy-hydantoyl-äthylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 322.
 $C_8H_{17}ON$ Dimethylamino-2-cyclohexanol-1 (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 64.

C₉-Gruppe

- C_9H_{16} Dihydrosanten (E. Deussen) 114, 114.
 $C_9H_{10}O_2$ o-Methoxyacetophenon (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 161.
 $C_9H_{14}O$? Sauerstoffhaltiges Derivat des Santens (E. Deussen) 114, 113.
 $C_9H_{16}O$ Santenol (E. Deussen) 114, 115.

— 9 III —

- $C_9H_{10}O_3S$ m-Tolyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 300.
 $C_9H_{10}O_2S_2$ o-Methyl-mercapto-phenyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 305; p-Verb. 306.
 $C_9H_{10}O_3S$ o-Methoxy-phenyl-thio-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 301.
 $C_9H_{13}O_5N_3$ 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-amid, Acetylverb. (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 330.
 $C_9H_{14}O_5N_2$ Santennitrosit (E. Deussen) 114, 116; grünes Nitrosit 119.
 $C_9H_{14}O_4N_2$ Santen, blaues Nitrosit, Belichtungsprodukt (E. Deussen) 114, 119.
 $C_9H_{14}O_6N_2$ 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoin-carbonsäure-äthylester (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 329.
 $C_9H_{15}O_4N_3$ 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 332.
 $C_9H_{16}O_5N_2$ Santennitrosit, Hydrierungsprodukt (E. Deussen) 113, 118.
 $C_9H_{16}O_3N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 326.

— 9 IV —

- $C_9H_{15}O_6N_3Cl$ Santennitrosithydrochlorid (E. Deussen) 114, 117.
 $C_9H_{15}OJHg$ Santen, Mercuriacetat, Jodverb. (E. Deussen) 114, 112.

C₁₀-Gruppe

- $C_{10}H_{14}$ Dehydrierungsprodukt des Caryophyllens (E. Deussen) 114, 82.
 $C_{10}H_{10}O_4$ 5-Methyl-2-methoxy-phenyl-glyoxylsäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 333.
 $C_{10}H_{13}O_2$ o-Aceto-p-kresolmethyläther (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 162.
 $C_{10}H_{12}O_3$ Äthylphenoxyessigsäuren, [o-, m-, p-] (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 153/54.
 Xylenoxyessigsäuren, [1,2,3-, 1,3,2-] (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 154.
 $C_{10}H_{14}O$ sym. m-Xylenol, Äthyläther (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 335.

- $C_{10}H_{14}N_2$ Dimethylamido-benzylidenmethylamin (W. Madelung) 114, 49.
 $C_{10}H_{16}O$ Limonen-1,2-monooxyd (H. Meerwein) 113, 20.
 $C_{10}H_{20}O_2$ Menthan-1,2-diol (H. Meerwein) 113, 21.
 $C_{10}H_{30}O_4$ Muscon, Oxydationsprodukt (H. Walbaum) 113, 168.

— 10 III —

- $C_{10}H_5O_4N_3$ 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd (E. Müller u. K. Weisbrod) 113, 37, 38.
 $C_{10}H_5O_4N_5$ 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid (E. Müller u. K. Weisbrod) 113, 36.
 $C_{10}H_7O_4N_3$ Dinitronaphthylamin (E. Müller u. K. Weisbrod) 113, 38.
 $C_{10}H_7O_4N_5$ 5-Oxy-hydantoyl-phenylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 320.
 $C_{10}H_9O_5N$ N-Carbomethoxyisatinsäure (G. Heller u. H. Lauth) 113, 230.
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$ 1-Phenyl-3-methyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 265.
 $C_{10}H_{10}O_4S_2$ p-Phenylen-bis-thio-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 310/11.
 $C_{10}H_{11}O_4N$ N-Carbäthoxyanthranilsäure (G. Heller u. H. Lauth) 113, 230.
 $C_{10}H_{18}ON$ Tetrahydro-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 225.
 $C_{10}H_{14}O_6N_4$ Acetylendiurein-dicarbonsäureäthylester (H. Biltz u. G. Schiemann) 113, 96.
 $C_{10}H_{15}O_5N_3$ 1-Methyl-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, Acetylverbindung (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 331.
 $C_{10}H_{16}JAs$ Trimethylbenzylarsoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 162.
 $C_{10}H_{18}O_3N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyläthylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 327.

— 10 IV —

- $C_{10}H_{14}ONJ$ Dimethylamidobenzaldehyd, Jodmethylat (W. Madelung) 114, 48.
 $C_{10}H_{14}O_3N_2S$ α -Amido- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 253.

C₁₁-Gruppe

- $C_{11}H_{13}O_4$ 5-Methyl-2-äthoxy-phenylglyoxyssäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 334.
 4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenyl-glyoxyssäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 334.
 $C_{11}H_{14}O_3$ Mesitoxxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 154.
 Pseudocumenoxxyessigsäure (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 154.
 4,6-Dimethyl-2-äthoxybenzoesäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 335.

— 11 III —

- $C_{11}H_8O_2N_2$ α -Oxy- β -cyan-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 303.
 $C_{11}H_9O_4N$ α -Oxy-o-methoxychinolin- β -carbonsäure (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 304.
 o-Methoxy- α -oxychinolin- β -carbonsäure, (o-Methoxycarbo-
 styrylcarbonsäure) (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 308.

- $C_{11}H_{10}O_3N_2$ 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 265.
 $C_{11}H_{11}ON$ o-Methoxychinaldin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 296.
 $C_{11}H_{11}O_4N_3$ 5-Methoxy-hydantoylphenylamid (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 325.
 $C_{11}H_{11}O_5N$ N-Isatinkohlensäureäthylester (G. Heller u. H. Lauth) 113, 228.
 N-Carbomethoxyisatinsäuremethylester (G. Heller u. H. Lauth) 113, 230.
 $C_{11}H_{12}O_3N_2$ 1-Anisyl-3-methylhydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 266.
 $C_{11}H_{12}O_3S_2$ p-Äthyl-xanthogen-phenylen-thio-glykolsäure (O. Behaghel) 114, 308.
 $C_{11}H_{17}N_2J$ Dimethylamido-benzylidenmethylamin, Jodmethylat (W. Madelung) 114, 49.
 $C_{11}H_{17}J_4As$ Trimethylbenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 163.
 $C_{11}H_{18}O_3Hg$ Santen, Anlagerung von Mercuriacetat (E. Deussen) 114, 112.
 $C_{11}H_{18}O_4N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-methylamid, Acetylverbindung (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 326.
 $C_{11}H_{21}O_3N_3$ β -Isopropyl- δ acetyl-n-valeriansäure, Semicarbazon (H. Meerwein) 113, 22.

— 11 V —

- $C_{11}H_{11}ONCl_4Au$ o-Methoxychinaldin, Goldsalz (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 296.

C₁₂-Gruppe

- $C_{12}H_{14}O$ 4,6-Dimethyl-2-methoxy-phenylglyoxyssäure, Methylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 335.
 $C_{12}H_{14}O_4$ 5-Methyl-2-methoxyphenylglyoxyssäure, Äthylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 334.
 5-Methyl-2-äthoxyphenylglyoxyssäure, Methylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 334.
 4,6-Dimethyl-2-äthoxy-phenylglyoxyssäure (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 335.
 $C_{12}H_{20}N_2$ Piperidyl-1-cyan-1-cyclohexan (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 75.

— 12 III —

- $C_{12}H_9O_3N_3$ o-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 306.
 $C_{12}H_{10}O_5N_2$ Dinitronaphtholäther (E. Müller u. K. Weisbrod) 113, 39.
 $C_{12}H_{12}O_4N_3$ 1-Anisyl-3-acetyl-hydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 266.
 $C_{12}H_{14}O_4N_3$ 1,5,5-Trimethyl-3-phenylhydantoin (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 258.
 $C_{12}H_{15}ON_2$ N-[α -Cyan-isopropyl]-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff (H. Biltz u. K. Slotta) 113, 258.
 $C_{12}H_{20}O_2N_2$ Dicyclohexanmorpholin, Nitroverb. (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 71.
 $C_{12}H_{20}O_4N_4$ 1-Methyl-4-methylimino-5-äthoxy-hydantoyl-äthylamid, Acetylverbindung (H. Biltz u. F. Lachmann) 113, 327.
 $C_{12}H_{22}ON_2$ Piperidyl-1-cyclohexancarbonsäure-1, Säureamid (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 76.

— 12 IV —

- $C_{12}H_{22}ONCl$ Salzsaur. Dicyclohexanmorpholin (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 71.

C₁₃-Gruppe

- C₁₃H₁₁J₅** Diphenyljodoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 165.
C₁₃H₁₃N₃ p₂-Diamido-benzophenonimid (W. Madelung) 114, 44.
C₁₃H₁₆O₄ 4,6-Dimethyl-2-methoxyphenyl-glyoxylsäure, Äthylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 334.
 4,6-Dimethyl-2-äthoxyphenyl-glyoxylsäure, Methylester (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 336.
C₁₃H₂₂N₂ N-Cyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 72.

— 13 III —

- C₁₃H₁₂O₃S** β-Naphthalinsulfonaceton (J. Tröger u. C. Pape) 114, 204.
C₁₃H₁₅O₂Cl Chlor-2-cyclohexanol-1, Benzoessäureester (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 65.
C₁₃H₁₅O₅N N-Carbäthoxyisatinsäureäthylester (G. Heller u. H. Lauth) 113, 229.
C₁₃H₂₂ON₂ N-o-oxycyclohexyl-cyclohexan-cyan-1-amin-1 (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 73.
C₁₃H₂₃O₃N N-o-oxycyclohexyl-cyclohexan-amin-1-carbonsäure-1 (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 74.

— 13 IV —

- C₁₃H₁₄O₄NCl** Chlor-2-cyclohexanol-1, p-Nitrobenzoessäureester (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 65.

C₁₅-Gruppe

- C₁₅H₃₄** Caryophyllen (E. Deussen) 114, 98, 110, 111.
C₁₅H₂₆ Dihydrocaryophyllen (E. Deussen) 114, 83.
C₁₅H₁₆N₂ p-Dimethylaminobenzylidenanilin (W. Madelung) 114, 47.
C₁₅H₂₈O α-Isocaryophyllenalkohol (E. Deussen) 114, 121.

— 15 III —

- C₁₅H₁₃O₃N₂** N-Benzoylisatinsäureamid (G. Heller u. H. Lauth) 113, 232.
C₁₅H₁₃O₅Cl Verb. aus β-Naphthol-α-aldehyd u. Methyläthylketon, gelbes Perchlorat (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 192.
C₁₅H₁₅O₂N Xylenole, [1,2,3-; 1,2,4-; 1,3,2-; 1,3,4-], Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 151.
 Äthylphenole [m- u. p-], Phenylurethane (W. Steinkopf u. Th. Höpner) 113, 151.
C₁₅H₂₀O₄N₂ Dimethylamino-2-cyclohexanol-1, Nitrobenzoessäureester (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 67.
C₁₅H₂₁O₂N Dimethylaminocyclohexanol-benzoessäureester (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 66.
C₁₅H₂₂O₂N₂ Dimethyl-amino-2-cyclohexanol-p-aminobenzoessäureester-1 (A. Kötzt u. P. Merkel) 113, 69.
C₁₅H₂₅OJ ? (γ-Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Jodprodukt--Hg) E. Deussen) 114, 97.

— 15 IV —

- $C_{15}H_{25}OClHg$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Chlorprodukt (E. Deussen) 114, 87.
 γ -Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Chlorprodukt (E. Deussen) 114, 96.
- $C_{15}H_{25}OBrHg$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Bromprodukt (E. Deussen) 114, 89.
 γ -Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Bromprodukt (E. Deussen) 114, 97.
- $C_{15}H_{25}OJHg$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Jodprodukt (E. Deussen) 114, 90.
 γ -Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Jodprodukt (E. Deussen) 114, 97.
- $C_{15}H_{25}OFHg$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Fluorprodukt (E. Deussen) 114, 91.
- $C_{15}H_{25}OPHg$ Quecksilberacetatverb. des Caryophyllens, Umsetzung mit Phosphorsäure (E. Deussen) 114, 94.

— 15 V —

- $C_{15}H_{25}O_3N_2ClJ$ Caryophyllen, Jodprodukt d. blauen β -Hydrochlornitrosits (E. Deussen) 114, 106.

 C_{16} -Gruppe

- $C_{16}H_{11}N_3$ m-Chlorbenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 271.
- $C_{16}H_{13}O$ Muscol (H. Walbaum) 113, 169.

— 16 III —

- $C_{16}H_{10}N_4Cl_2$ α -Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 274.
- $C_{16}H_{12}N_3Cl$ α -Chlorbenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 271.
- $C_{16}H_{12}N_3Br$ o-Brombenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 279.
- $C_{16}H_{13}ON$ α -Phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 296.
- $C_{16}H_{13}O_2N$ α -Oxy- β -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 302.
- $C_{16}H_{14}ON_2$ α -Amino- β -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 298.
- $C_{16}H_{14}O_2N_2$ 4,6-Dimethyl-cumarandion, α (β)-Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 326/27.
- $C_{16}H_{14}O_4S_4$ p,p'-Bis-thio-glykolsäure-diphenyl-disulfid (O. Behaghel) 114, 309.
- $C_{16}H_{15}O_3N$ 2-Oxy-4,6-dimethylphenyl-glyoxylsäure, Anil (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 331.
- $C_{16}H_{15}O_5N_3$ o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure, p-Nitrophenylhydrazon d. Äthyläthers (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 333.
- $C_{16}H_{16}O_3N_2$ 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure, Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 327.

- $C_{16}H_{19}N_2J$ p-Dimethylamido-benzylidenanilin, Jodmethylat (W. Madelung) 114, 47.
 $C_{16}H_{20}J_3As$ Dimethyldibenzylarsoniumtrijodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 163.
 $C_{16}H_{28}O_3Hg$ γ -Caryophyllenhydroxymercuriacetat (E. Deussen) 114, 96.

— 16 IV —

- $C_{16}H_{10}N_4ClBr$ p-Brombenzolazo- α -naphthalindiazoniumchlorid (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 278.
 $C_{16}H_{11}O_5N_5S$ p-Nitrobenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 290.
 $C_{16}H_{18}O_3NS_2$ β -Benzolsulfon-o-methoxythiocarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 259.
 $C_{16}H_{18}O_4NS$ β -Benzolsulfon-o-methoxycarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 256.
 $C_{16}H_{25}ONHg$ γ -Caryophyllenhydroxymercuriacetat, Umsetzung mit Cyankalium (E. Deussen) 114, 97.

— 16 V —

- $C_{16}H_{11}O_3NCl_2S$ α -Chlor- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 264.
 $C_{16}H_{11}O_3N_4ClS$ m-Chlorbenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 285.
 o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 275.
 $C_{16}H_{11}O_3N_4BrS$ [o,m,p]-Brombenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 287/88; (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 282.
 $C_{16}H_{12}O_3NCIS$ α -Chlor- β -benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 258.
 $C_{16}H_{12}O_4NCIS$ β (p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxycarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 263.
 $C_{16}H_{12}O_4NBrS$ β (p)-Brombenzolsulfon-o-methoxycarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 265.
 $C_{16}H_{13}O_3N_2ClS$ α -Amido- β (p)-chlorbenzolsulfon o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 262.
 $C_{16}H_{13}O_3N_2BrS$ α -Amido- β (p)-brombenzolsulfon-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 264.
 $C_{16}H_{13}O_3N_4ClS$ m-Chlorbenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 285.
 o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 275.
 $C_{16}H_{13}O_3N_4BrS$ p-Brombenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 288, 289.
 o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 282.

C₁₇-Gruppe.

- $C_{17}H_{14}O_3N_4$ 6-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylamin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 272.
 $C_{17}H_{15}O_4N$ N-Benzoylisatinsäureester (G. Heller u. H. Lauth) 113, 231.
 $C_{17}H_{16}O_2N_2$ 4,6-Dimethyl-cumarandion, β -Methyl-phenyl-hydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 330.
 $C_{17}H_{16}O_4N_2$ N-Benzoylisatinsäureesteroxim (G. Heller u. H. Lauth) 113, 232.

- $C_{17}H_{17}O_2N$ Tetrahydro-o-methoxychinolin, Benzoylverb. (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 255.
 $C_{17}H_{21}NJ_4$ Dimethyldibenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 161.
 $C_{17}H_{22}NJ$ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 161.
 $C_{17}H_{24}O_6Hg_2$ Quecksilberacetatverb. des Caryophyllens, Umsetzung mit Oxalsäure (E. Deussen) 114, 95.
 $C_{17}H_{25}O_2N$ Diäthylamino-2-cyclohexanol-1, Benzylester (wasserfrei) (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 63.

— 17 IV —

- $C_{17}H_{19}O_5N_5S$ 2-Methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalindiazosulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 291.
 $C_{17}H_{15}O_3NS$ β -Benzolsulfon-o-methoxychinaldin (2-Methyl-3-benzolsulfon-8-methoxychinaldin) (J. Tröger u. C. Pape) 114, 202.
 $C_{17}H_{15}O_2NS_2$ β (p)-Toluolsulfon-o-methoxythiocarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 262.
 $C_{17}H_{15}O_4NS$ β (p)-Toluolsulfon-o-methoxycarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 261.
 $C_{17}H_{15}O_4NS_2$ β (o)-Anisolsulfon-o-methoxythiocarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 266.
 $C_{17}H_{15}O_5NS$ β (o)-Anisolsulfon-o-methoxycarbostyryl (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 266.
 $C_{17}H_{15}O_5N_5S$ 2-Methyl-[4,5]-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 290/91.
 $C_{17}H_{16}O_3N_2S$ α -Amido- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 260.
 $C_{17}H_{16}O_4N_2S$ α -Amido- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 265.
 $C_{17}H_{24}ON_3Hg_2$? ($C_{15}H_{24} \cdot HgO \cdot HgCy_2$) (E. Deussen) 114, 99.
 $C_{17}H_{29}O_2NBr_2$ Caryophyllen, Äthoxynitrosokörper, Bromprodukt (E. Deussen) 114, 100.
 $C_{17}H_{30}O_2NCl$ Caryophyllen, Äthoxynitrosokörper, Salzsäureverb. (E. Deussen) 114, 100.

— 17 V —

- $C_{17}H_{14}O_3NCIS$ β (p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 226.
 α -Chlor- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 261.
 $C_{17}H_{14}O_3NBrS$ β (p)-Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 225.
 $C_{17}H_{14}O_4NCIS$ α -Chlor- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 266.

 C_{18} -Gruppe

- $C_{18}H_{14}O_2$ 3-Methyl-spiro-dibenzopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 187.

— 18 III —

- $C_{18}H_{15}O_4Cl$ Verb. aus Resorecyaldehyd u. Methyläthylketon, Chlorid (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 198.

- $C_{18}H_{18}O_4N_2$ 2-Oxy-4,6-dimethylphenylglyoxylsäure, Acetylphenylhydr-
azon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 330.
 $C_{18}H_{19}O_2N$ o-Methoxy-Py-tetrahydrochinaldin, Benzoylverb. (J. Tröger
u. C. Pape) 114, 210; (J. Tröger u. J. Kestenbach) 232.
 $C_{18}H_{19}O_3N$ 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure, Anil-Dimethyläther-
ester (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 331.
 $C_{18}H_{20}O_2N$ Allyloxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) 114, 103.
 $C_{18}H_{20}O_5N$ 2,2'-Dioxydicyclohexylamin, Triacetat (A. Kötz u. P. Mer-
kel) 113, 70.
 $C_{18}H_{31}O_3N$ α -Propylenglykoxynitrosocaryophyllen (E. Deussen) 114,
102.

— 18 IV —

- $C_{18}H_{14}ON_3Cl$ α -Chlorbenzolazo- α -naphthylamin, Acetylverb. (J. Tröger u.
H. Bertram) 114, 273.
 $C_{18}H_{14}ON_3Br$ o-Brombenzolazo- α -naphthylamin, Acetylverb. (J. Tröger
u. H. Bertram) 114, 280.
 $C_{18}H_{17}O_3NS$ β (p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape)
114, 203.
 $C_{18}H_{17}O_4NS$ β (o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kes-
tenbach) 114, 227.
 $C_{18}H_{17}O_5NS$ β (p)-Phenetolsulfon-o-methoxycarbostryl (J. Tröger u. Fr.
Krückeberg) 114, 267.
 $C_{18}H_{18}O_4N_2S$ α -Amido- β (p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger
u. Fr. Krückeberg) 114, 267.
 $C_{18}H_{19}O_7NS_2$ β (p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin, saures Sulfat (J. Trö-
ger u. C. Pape) 114, 207.

— 18 V —

- $C_{18}H_{16}O_4NCIS$ α -Chlor- β (p)-phenetolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger
u. Fr. Krückeberg) 114, 268.
 $C_{18}H_{18}O_3NJS$ β (o)-Anisolsulfonchinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. J.
Kestenbach) 114, 231.

C₁₉-Gruppe

- $C_{19}H_{15(17)}N_3$ ($C_{20}H_{15(17)}O_2N_3$)—CO₂ (M. Henze) 113, 217.
 $C_{19}H_{16}S$ Diphenylmethylphenylsulfid (R. Knoll) 113, 42.
 $C_{19}H_{19}N_3$ p₃-Diamidobenzophenonphenylimid (W. Madelung) 114, 43.
 $C_{19}H_{20}N_4$ Tetramethyldiaminodiphenyl-dicyanmethan (W. Madelung)
114, 52.

— 19 III —

- $C_{19}H_{15}O_4N_3$ o-Methoxy-2,4-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-chinolindiazin,
Monobenzoylverbindung (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 307.
 $C_{19}H_{15}O_3N$ 3,4-Dioxybenzal-o-methoxychinaldin, Methylenäther (J. Trö-
ger u. J. Kestenbach) 114, 240.
 $C_{19}H_{16}OS$ Diphenylmethylphenylsulfoxyd (R. Knoll) 113, 42.
 $C_{19}H_{16}O_2S$ Diphenylmethylphenylsulfon (R. Knoll) 113, 43.
 $C_{19}H_{17}O_3N$ 3,4-Dioxybenzyl-o-methoxy-chinaldin, Methylenäther (J.
Tröger u. J. Kestenbach) 114, 241.
 $C_{19}H_{26}O_3N_2$ Michlersches Keton, Dimethylacetal (W. Madelung)
114, 52.

— 19 IV —

- C₁₉H₁₉O₄NS** β (p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 203.
 β (o)-Verb. (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 227.

— 19 V —

- C₁₉H₁₆O₃NCIS** α -Propenyl- β (p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 233.
C₁₉H₁₆O₃NBrS α -Propenyl- β (p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 233.

C₂₀-Gruppe

- C₂₀H₁₆O₄** Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 245.

— 20 III —

- C₂₀H₁₆₍₁₇₎O₂N₃** ? (2 Mol. Cyanessigsäure, 2 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Blausäure — 1 Mol. CO₂ und 2 Mol. H₂O) (M. Henze) 113, 214.
C₂₀H₁₅O₄Cl Chlor-5-tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 247.
C₂₀H₁₅O₅Cl 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran, gelbes Perchlorat aus 1 Mol. Aldehyd u. 1 Mol. Phenylacetone (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 196.
C₂₀H₁₆O₂N₂ o-Oxy-phenylglyoxylsäure, Anil-anilid (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 332.
C₂₀H₁₇O₇Cl 3-Methyl-spiro-dibenzopyran, Perchlorat der acetylierten Pseudobase (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 188.
C₂₀H₂₅N₃S Tetramethyldiamidodiphenyl-äthylmercapto-cyanmethan; Leukocyanid d. Äthylmercaptofarbsalzes aus Tetramethyldiamido-thiobenzophenon oder Äthylthiocarbinolbase d. Tetramethyl-diamido-diphenyl-cyan-carboniumfarbsalzes (W. Madelung) 114, 54.

C₂₁-Gruppe

- C₂₁H₁₆O₄N₂** o-Oxy-phenyl-glyoxylsäure, Benzoyl-phenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 332.
C₂₁H₃₀N₂S₂ Michlers Keton, Diäthylmercaptol (W. Madelung) 114, 53.

— 21 IV —

- C₂₁H₁₇O₃NS** β (β)-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 204.

— 21 V —

- C₂₁H₁₈O₂NJS** β (β)-Naphthalinsulfonchinaldin, Jodmethylat (J. Tröger u. C. Pape) 114, 208.

C₂₂-Gruppe

- C₂₂H₁₆O₂** 3-Methyl-spiro-benzo-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 192.

— 22 III —

- $C_{22}H_{17}N_6Cl$ o-Chlorbenzolazo- α -naphthalinazo-m-phenylendiamin (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 274.
 $C_{22}H_{20}O_2N_2$ 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure, Anil-anilid (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 332.
 $C_{22}H_{23}J_4S$ Tribenzylsulfoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 164.
 $C_{22}H_{26}O_3N_2$ Dimethylamino-2-cyclo-hexanol-aminobenzoessäureester-1, Benzoylverb. (A. Kötze u. P. Merkel) 113, 70.

— 22 IV —

- $C_{22}H_{15}O_2N_4Cl$ m-Chlorbenzolazo- α -naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 275.
 o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 275.
 $C_{22}H_{15}O_2N_4Br$ p-Brombenzolazo- α -naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 279.
 o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 282.
 $C_{22}H_{16}O_3N_2S$ α -Phenylamido β -benzolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 258.

C₂₃-Gruppe

- $C_{23}H_{18}S$ Diphenylmethyl- α -naphthylsulfid (R. Knoll) 113, 43.

— 23 III —

- $C_{23}H_{17}O_4N_5$ 2-Methyl-4-nitrobenzolazo- α -naphthylazoresorcin (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 283.
 $C_{23}H_{17}O_5Cl$ 2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,6-di-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 175.
 $C_{23}H_{17}O_6Cl$ 2-(2-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (W. Dilthey u. G. Fröde u. H. Koenen) 114, 162.
 2,6-Di-(2,4-dioxyphenyl)-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid, [wasserfrei] (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 176.
 2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 178.
 $C_{23}H_{18}OS$ Diphenylmethyl- α -naphthylsulfoxid (R. Knoll) 113, 44.
 $C_{23}H_{18}O_3N_3$ 4,6-Dimethyl-cumarandion, α -Benzoylphenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 326.
 $C_{23}H_{20}O_4N_2$ 2-Oxy-4,6-dimethyl-phenyl-glyoxylsäure, Benzoylphenylhydrazon (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 328.
 $C_{23}H_{21}O_2N$ Py-Tetrahydro- α -phenyl-o-methoxychinolin, Benzoylverbindung (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 297.
 N-Benzoyl-Py-tetrahydro- β -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 300.
 $C_{23}H_{21}O_3N_3$ N-Benzoylisatinsäureesterphenylhydrazon (G. Heller u. H. Lauth) 113, 232.
 $C_{23}H_{25}O_2N$ Muscolphenylurethan (H. Walbaum) 113, 169.

— 23 IV —

- $C_{23}H_{16}ON_2Cl$ α -Chlorbenzolazo- α -naphthylamin, Benzoylverb. (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 273.

- $C_{23}H_{16}ON_3Br$ o-Brombenzolazo- α -naphthylamin, Benzoylverb. (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 281.
- $C_{23}H_{17}ON_4Cl$ o-Oxybenzyliden-m-chlorbenzolazo- α -naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 286.
o-Oxybenzyliden-o-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 278; p-Verb. 278.
- $C_{23}H_{17}ON_4Br$ o-Oxybenzyliden-p-brombenzolazo- α -naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 288.
- $C_{23}H_{20}O_3N_2S$ α -Phenylamido- β (p)-toluolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 262.
- $C_{23}H_{20}O_4N_2S$ α -Phenylamido- β (o)-anisolsulfon-o-methoxychinolin (J. Tröger u. Fr. Krückeberg) 114, 266.

C₂₄-Gruppe

- $C_{24}H_{18}O_3$ 6-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-2-(2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 166.
- $C_{24}H_{20}O_3$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 164.
- $C_{24}H_{20}O_4$ 2-(2-Oxyphenyl)-4-phenyl-6-(2-oxy-4-methylphenylpyranol) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 166.

— 24 III —

- $C_{24}H_{19}ON$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 165.
- $C_{24}H_{19}O_2N$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 166.
- $C_{24}H_{19}O_2Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid [rotes Salz] (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 163.
- $C_{24}H_{19}O_3N_6$ o-Oxybenzyliden-2-methyl-5-nitrobenzolazo- α -naphthalinhydrazon (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 292.
- $C_{24}H_{19}O_3Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyryliumchlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 165.
- $C_{24}H_{19}O_3Cl$ 2-(2-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 162/63.
2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 178.
- $C_{24}H_{19}O_7Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 165.
- $C_{24}H_{19}N_4Br$ p-Tolyliden-o-brombenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 284.
- $C_{24}H_{20}O_2Cl_2$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid [gelbes Salz] (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 163.
- $C_{24}H_{21}O_{11}Cl$ Resorecyaldehyd u. Methyläthylketon, Perchlorat d. acetylierten Pseudobase (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 198.
- $C_{24}H_{22}O_4N_2$ Kond.-Produkt d. 2-Methoxy-4,6-dimethyl-phenylglyoxylsäure u. as. Benzoyl-phenylhydrazin (K. v. Auwers u. W. Herbener) 114, 329.
- $C_{24}H_{28}NJ$ Propyltribenzylammoniumjodid (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 162.

— 24 IV —

- $C_{24}H_{19}ON_4Cl$ p-Methoxybenzyliden-o-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 277; m-Verb. 278.
 $C_{24}H_{19}ON_4Br$ p-Methoxybenzyliden-o-brombenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 283.
 $C_{24}H_{19}O_3NS$ Benzal-o-methoxy- β -benzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 212.

— 24 V —

- $C_{24}H_{18}O_3NCIS$ β (p)-Chlorbenzolsulfon- α -benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 235.
 $C_{24}H_{18}O_3NBrS$ β (p)-Brombenzolsulfon- α -benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 234.

C₂₅-Gruppe

- $C_{25}H_{16}O_2$ Spiro-di-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 189.
 $C_{25}H_{20}O_4$ 6-(4-Methoxy)-2-(4-methoxy-2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 170.
 $C_{25}H_{22}O_4$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 168.
 $C_{25}H_{22}O_5$ 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 171.

— 25 III —

- $C_{25}H_{17}O_2Cl$ β -Naphthol- α -aldehyd u. Aceton, neutrales Chlorid (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 189.
 $C_{25}H_{19}N_4Cl$ Cinnamyliden-o-chlorbenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 277.
 $C_{25}H_{19}N_4Br$ Cinnamyliden-o-brombenzolazo- α -naphthylhydrazon (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 285.
 $C_{25}H_{20}OS$ Triphenylmethylphenylsulfoxyd (R. Knoll) 113, 44.
 $C_{25}H_{21}O_2N$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 169.
 $C_{25}H_{21}O_3N$ 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 171.
 $C_{25}H_{21}O_3Cl$ 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 175.
 $C_{25}H_{21}O_3Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyrylium, Neutrales Chlorid (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 167.
 $C_{25}H_{21}O_6Cl$ 2-(2-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 168.
 $C_{25}H_{21}O_7Cl$ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 167.
 $C_{25}H_{21}O_8Cl$ 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 170.
 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 175.

— 25 IV —

- C₂₅H₁₉O₅NS** 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β -benzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) 114, 218.
C₂₅H₂₁O₅NS Benzal-o-methoxy- β (p)-toluolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 212.
C₂₅H₂₁O₄NS β (o)-Anisolsulfon- α -benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 235.

— 25 V —

- C₂₅H₁₈O₅NCIS** 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-chlorbenzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 238.
C₂₅H₁₈O₅NBrS 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-brombenzolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 237.

C₂₆-Gruppe

- C₂₆H₁₈O₂** 3-Methyl-spiro-di-naphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 191.
C₂₆H₂₂O₄ 2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 164.
C₂₆H₂₂O₅ 2,4,6-Tri-(4-methoxyphenyl)-2-(2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 173.
C₂₆H₂₂O₆ 4-(4-Methoxyphenyl)-6-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-2-(4-methoxy-2-violon) (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 177.
C₂₆H₂₄O₆ 2-(2 Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 173.
C₂₆H₂₄O₇ 2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyranol (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 177.

— 26 III —

- C₂₆H₁₉O₂Cl** Verb. aus β -Naphthol- α -aldehyd u. Methyläthylketon, neutrales Chlorid (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 190.
C₂₆H₂₂₍₂₄₎O₂N₄ [2 Mol. Cyanessigsäure, 2 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Blausäure — 1 Mol. CO₂ u. 2 Mol. H₂O], Anilinsalz. (M. Henze) 113, 215.
C₂₆H₂₃O₄N 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4,6 di-(4-methoxyphenyl)-pyridin (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 174.
C₂₆H₂₃O₆Cl 2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 172.
C₂₆H₂₃O₁₀Cl 2,6 Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 176.

— 26 IV —

- C₂₆H₁₇ON₄Cl** m-Chlorbenzolazo- α -naphthylazo- β -naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 275.
C₂₆H₁₇ON₄Br p-Brombenzolazo- α -naphthylazo- β -naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 279.
 o-Verb. (J. Tröger u. H. Bertram) 114, 281.

- C₂₆H₂₁O₅NS** 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-toluolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) 114, 218.
C₂₆H₂₁O₆NS 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (o)anisolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 238.
C₂₆H₂₃O₄NS Benzal-o-methoxy- β (p)-phenetolsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 218.
 Phenetolsulfon- α -benzal-o-methoxychinaldin (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 235.

C₂₇-Gruppe

- C₂₇H₁₈O₂** 3-Phenyl-spiro-naphtho-benzopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 197.
C₂₇H₂₄O₆ 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat, acetylierte Pseudobase (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 168.

— 27 III —

- C₂₇H₁₉O₃N₅** 2-Methyl-4-nitrobenzolo- α -naphthylazo- β -naphthol (J. Tröger u. R. Schaefer) 113, 283.

— 27 IV —

- C₂₇H₂₃O₆NS** 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (p)-phenetolsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) 114, 218.
 β (o)-Verb. (J. Tröger u. J. Kestenbach) 114, 238.

C₂₈-Gruppe

- C₂₈H₂₁O₇Cl** 3-Methyl-spiro di-naphthopyran, acetyliertes Perchlorat (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 191.

— 28 IV —

- C₂₈H₂₁O₈NS** Benzal-o-methoxy- β (β)-naphthalinsulfonchinaldin (J. Tröger u. C. Pape) 114, 213.

C₂₉-Gruppe

- C₂₉H₂₉J₄As** Tetrabenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 164.

— 29 IV —

- C₂₉H₂₁O₅NS** 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy- β (β)-naphthalinsulfonchinaldin, Methylenäther (J. Tröger u. C. Pape) 114, 219.

C₃₀-Gruppe

- C₃₀H₂₆O₈** Kond.-Produkt aus 1 Mol. Dimethyl-4,6-cumarandion mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 244.

— 30 III —

- C₃₀H₂₁O₁₀N₃** 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyryliumpikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 165.

- C₃₀H₂₂O₉N₄** 2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyridin, Pikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 166.

- $C_{30}H_{26}O_6Cl$ Konz.-Produkt: 1 Mol. Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 246.
- $C_{30}H_{26}ON_2$ α -Dibenzylamino- β -phenyl-o-methoxychinolin (J. Tröger u. St. Gerö) 113, 301.

C₃₁-Gruppe

- $C_{31}H_{20}O_2$ 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 193.

— 31 IV —

- $C_{31}H_{26}O_6NCl$ 1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 169.
- $C_{31}H_{26}O_7NCl$ 1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridinium, Perchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 172.
- 1,6-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 176.

C₃₂-Gruppe

- $C_{32}H_{30}O_6$ Kond.-Produkt: 1 Mol. Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion mit 2 Mol. Dimethyl-4,6-cumaranon (R. Stollé u. H. Stamm) 114, 247.

— 32 III —

- $C_{32}H_{50}O_8Hg_2$ Quecksilberacetatverb. d. Caryophyllens, Carbonatverb. (E. Deussen) 114, 92.

— 32 IV —

- $C_{32}H_{28}O_8NCl$ 1-Phenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 174.

C₃₃-Gruppe

- $C_{33}H_{28}O_7Cl$ 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran, acetyliertes Perchlorat (W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken) 114, 195.
- $C_{33}H_{38}O_5Hg_2$ Quecksilberacetatverb. des Caryophyllens, Umsetzung mit Zimtsäure (E. Deussen) 114, 95.

C₃₄-Gruppe

- $C_{34}H_{40}O_8N_4Cl_2S_2$ Farbstoff aus Tetramethyl-p₂-diamidothiobenzophenon (W. Madelung) 114, 55.

C₃₆-Gruppe

- $C_{36}H_{44}O_{11}N_4Cl_2$ Einw. von Essigsäureanhydrid auf das einsäurige Perchlorat d. Michlerschen Ketons (W. Madelung) 114, 51.

C₃₇-Gruppe

C₃₇H₄₇N₂J₁₁ Diäthylbenzylphenylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 161.

C₃₈-Gruppe

C₃₈H₃₀O₁₂N₄ 1-Phenyl-2,6-di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat (W. Dilthey, G. Fröde u. H. Koenen) 114, 177.

C₄₇-Gruppe

C₄₇H₆₁J₁₁As₂ Methyltribenzylarsoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 163.

C₅₁-Gruppe

C₅₁H₅₉N₂J₁₁ Propyltribenzylammoniumjodid-Jodoform (W. Steinkopf, J. Roch u. K. Schultz) 113, 162.

