

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1929 . Aug.-Nov..

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 123

Volume 80

***Berlin* 1929**

A B

20476

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

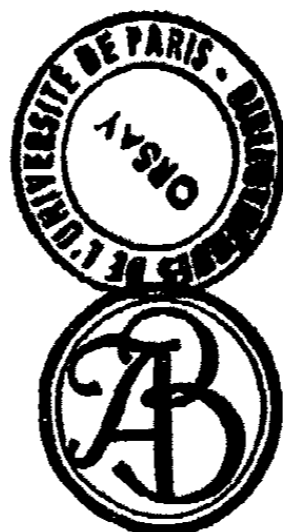
VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 231



1 9 2 9

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

CP_m 127

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 123



1 9 2 9

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. 18b, senden**

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 123

(Neue Folge)

Erstes, zweites und drittes Heft

(August 1929)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig Hans Stobbe und Klara Bremer: Zur Photochemie der Zimtsäuren, der Chalkone und ihrer Derivate. (II. Mitteilung über Traxill- und Traxinketone.) Mit 4 Figuren	1
Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Walther Ruziczka: Studien über die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf höhere Fettsäuren. Mit 2 Figuren	61
Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Heidel- berg R. Stollé und W. Reichert: Über Anlagerungsreak- tionen der Azodicarbonsäureester	74
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg R. Stollé und W. Reichert: Zur thermischen Zersetzung des Azodibenzoyls und Azodicarbonsäure-dimethyl- esters	82
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München L. Vanino und M. Prem: Ein Beitrag zur Darstellung der Luminophore. 7. Mitteilung	85

Viertes und fünftes Heft

(September 1929)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt in Berlin-Dahlem	
J. Houben und Walter Fischer: Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen. III.: Synthese des Cotogenins, Protocotoins, Isoprotocotoins und Methylprotocotoins (Oxy-leukotins)	89
Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)	
Arne Fredga: Über Rhodanpropionsäuren. Mit 2 Fig.	110
Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)	
Arne Fredga: Über Selenocyanpropionsäuren (II) und α -Selenocyanbuttersäuren	129
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag	
Kurt Heller und Zeno Fleischhans: Notiz über die Bestimmung von Arylamiden aromatischer Sulfosäuren	146
Mitteilung aus dem Chemischen und Pharmazeutischen Institut der Universität Halle a. S.	
Julius August Müller: Über Pal-Euphorbon aus dem Harze von Euphorbia palustris L.	148
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität (Prof. S. S. Nametkin)	
Wssewolod Nekrassow und J. F. Komissarow: Über β -Chloräthylester der Kohlen- und Schwefelsäure . . .	160

Sechstes, siebentes und achttes Heft

(September 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle	
Werner Gohdes: Über das γ -Phenyl-dihydro- α, α' -picolon	169
Mitteilung aus der technol. Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig	
B. Basso und P. Zickmann: Über das Willstätter-Lignin	189

- Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn
 W. Dilthey, Leonie Neuhaus und W. Schommer:
 Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Halochromie des Chalkons. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen IX) 285
- Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig
 Hans Stobbe und Klara Bremer: Tautomerisierung der Chalkonsemicarbazone durch Licht. Mit 2 Fig. 241

Neuntes Heft

(Oktober 1929)

- Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig
 Gustav Heller und Alfred Siller: Über α - und β -Isatol 257
- Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem
 J. Houben u. Walter Fischer: Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen. IV.: Synthesen mit Phenol, o- und m-Kresol, p-Kresol-methyläther und p-Kresol 262
- Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck
 Josef Zehenter und Fredegar Gosch: Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe. I. Mitteilung: Über Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon 276
- Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der deutschen Universität zu Prag
 Harry Raudnitz: Über den Hystazarinäthylenäther . 284

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(November 1929)

- Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kais. Tohoku-Universität in Sendai (Japan)
 Mosuke Hayashi: Darstellung von Benzophenonderivaten. I. Teil: Chlorhydroxybenzophenone . . . 289
 II. Teil: Chlorhydroxymethylbenzophenone . . . 299
 III. Teil: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anisol 806

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt in Berlin-Dahlem	
J. Houben: Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen. I.: Ketimide und Ketone aus Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin und Thiophen. Von J. Houben und Walter Fischer	318
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd	
Alfred Eckert u. Josef Ganzmüller: Über 9-Amino-fluoren	380
Mitteilung aus dem Laborat. für organ. Chemie der Universität Athen (Direktor: Prof. Dr. G. Matthaiopoulos)	
G. Th. Matthaiopoulos und J. N. Zaganiaris: Über Acetonylsulfid	338
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen	
Otto Behaghel und Martin Rollmann: Zur Kenntnis einiger Aryl-selen-glykolsäuren	336
Max Trautz: Nachtrag zu der Arbeit von M. Trautz und S. Pakschwer: Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion	346
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn	
P. Pfeiffer, R. Seydel und A. Hansen: Über ein dreifaches Spiransystem	347
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle	
D. Vorländer und Albert Lainau: Die Oxydation von Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfat mittelst Luft bei Gegenwart von Mineralsalzen. Mit 4 Fig.	351





Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Zur Photochemie der Zimtsäuren, der Chalkone und ihrer Derivate

(II. Mitteilung über Truxill- und Truxinketone)¹⁾

Von Hans Stobbe und Klara Bremer

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 22. April 1929)

Gegenwärtig sind fünf Zimtsäuren, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$, genauer charakterisiert, die stabile α -trans-Zimtsäure (Schmelzpunkt 133°) und die bei gleicher Temperatur schmelzende metastabile β -trans-Zimtsäure²⁾; ferner die drei chemisch isomeren cis-Zimtsäuren³⁾, die Allo-zimtsäure (Schmp. 68°) und die beiden Iso-zimtsäuren (Schmp. 58° bzw. 42°). Diese Säuren werden nach Stoermer⁴⁾, Stobbe, Steinberger⁵⁾ und Lehfeldt⁶⁾ bei der Bestrahlung ihrer Lösungen und Schmelzen mit Sonnenlicht oder mit längerwelligem Ultraviolettlicht wechselseitig bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes isomerisiert trans-Säure (gelöst oder geschmolzen) \rightleftharpoons cis-Säure (gelöst oder geschmolzen).

Werden hingegen die Zimtsäuren in festem Zustande mit längerwelligem Licht bestrahlt, so erfolgt außer der auch hierbei eintretenden Isomerisierung eine Polymerisation⁷⁾

¹⁾ Erste Mitteilung Ber. 59, 2254 (1926).

²⁾ Lehmann, Z. f. Krystallogr. Mineral. 10, 829 (1885).

³⁾ Stobbe u. Schoenburg, Ann. Chem. 402, 187—259 (1914).

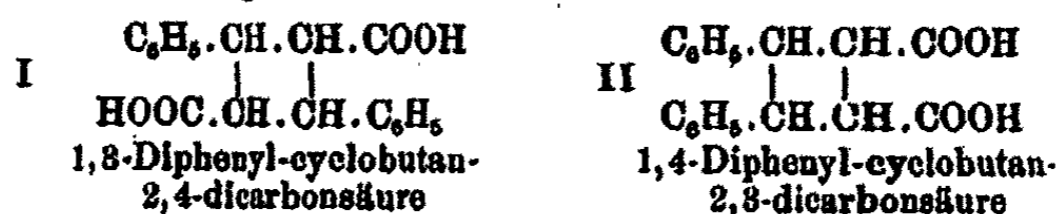
⁴⁾ Ber. 42, 4869 (1909); 44, 666 (1911); 47, 1806 (1914).

⁵⁾ Ber. 55, 2227 (1922).

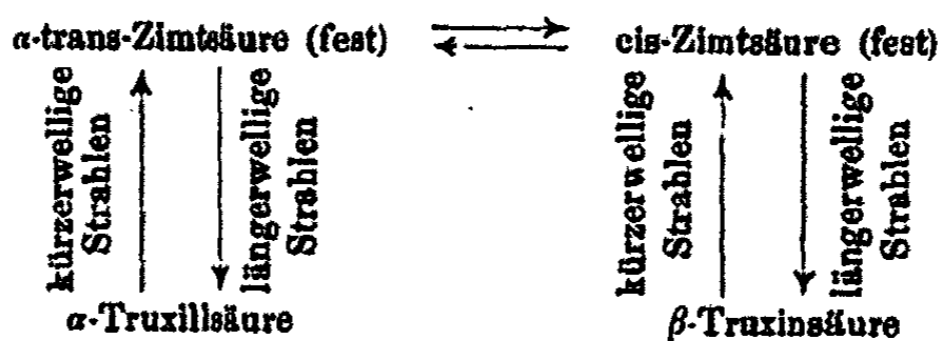
⁶⁾ Ber. 58, 2415 (1925).

⁷⁾ Bertram u. Kürsten, dies. Journ. [2] 51, 825 (1895); Riiber, Ber. 35, 2908 (1902); Ciamician u. Silber, Ber. 35, 4128 (1902); A. W. K. de Jong, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 20, 55 (1911); Rec. Trav. chim. Pays-Bas 31, 262 (1912); Stobbe, Ber. 52, 666 (1919); Stoermer u. Laage, Ber. 54, 79 (1921); Stobbe u. Steinberger, a. a. O.

zu Cyclo-butan-di-carbonsäuren. Die stabile, rautenförmige α -trans-Zimtsäure liefert hierbei vornehmlich die α -Truxillsäure (I); die metastabile, nadelförmige β -trans-Zimtsäure¹⁾ sowie alle drei cis-Zimtsäuren überwiegend die β -Truxinsäure (II), deren Konstitution jüngst von F. Bachér²⁾ durch eine nicht photochemische Synthese aus der 2,3-Diphenyl-butan-1,1,4,4-tetracarbonsäure gestützt worden ist.



Da nun die α -Truxillsäure und die β -Truxinsäure durch kürzerwelliges U.V.-Licht umgekehrt zu trans- bzw. cis-Zimtsäuren depolymerisiert³⁾ werden, gilt für diese Übergänge das folgende Schema:



Hiernach bildet sich also bei der Belichtung einer jeden der vier Säuren ein Reaktionsgemisch, das alle vier Säuren enthalten kann. Das Mengenverhältnis der Komponenten ist abhängig von der Wellenlänge des zur Wirkung gelangenden Lichtes. Außer der α -Truxillsäure und β -Truxinsäure erhielten Stoermer und Laage⁴⁾ bei einer Sonnenbelichtung der festen α -trans-Zimtsäure geringe Mengen von ϵ -Truxillsäure (0,2%). Hieraus folgt, daß die Photopolymerisation fast ausschließlich zu den in dem Schema genannten beiden Dimeren führt.

Über das photochemische Verhalten der Zimtsäurederivate geben die folgenden Tabellen Aufschluß. Man findet darin, außer den Säuren selbst, zunächst diejenigen Derivate, bei denen das Wasserstoffatom oder das Hydroxyl des Carboxyls

¹⁾ Stobbe u. Lehfeldt, a. a. O.

²⁾ Ber. 61, 543 (1928); dies. Journ. [2] 120, 309 (1929).

³⁾ Stobbe u. Steinberger, Ber. 55, 2231 (1922).

⁴⁾ Ber. 54, 79 u. 81 (1921).

substituiert sind (Salze, Ester, Amide), zweitens kernsubstituierte Zimtsäuren, drittens solche Derivate, in denen Wasserstoffatome des Äthylenradikals durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt sind.

Tabelle I

Monomere		Photo-Polymere	Photo-Isomere
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	trans-Zimtsäure ¹⁾ (fest)	α -Truxillsäure (bis zu 85%)	cis-Zimtsäure
	—	ϵ -Truxillsäure ²⁾ (0,2%)	—
	—	β -Truxinsäure (indirekt)	—
	trans-Zimtsäure (gelöst)	—	cis-Zimtsäure
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	cis-Zimtsäure ¹⁾ (fest)	β -Truxinsäure (bis zu 68%)	trans-Zimtsäure
	—	α -Truxillsäure (indirekt)	—
	cis-Zimtsäure (gelöst)	—	trans-Zimtsäure
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOMe} \end{array}$	trans-zimts. Salze ³⁾ (fest) nach A. W. K. de Jong	α - u. ϵ -truxills., β - u. δ -truxins. Salze	—
	trans-zimts. Salze ⁴⁾ (fest) nach Stobbe und Meyer	α -truxills. u. β - truxins. Salze	cis-zimts. Salze
	trans-zimts. Salze ⁵⁾ (gelöst)	—	desgl.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{MeOOC}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	cis-zimts. Salze ⁴⁾ (fest)	α -truxills. und β - truxins. Salze	trans- zimtsaure Salze

¹⁾ C. Liebermann, Ber. 23, 2512 (1890); 28, 1446 (1895); 42, 1031 Anm. (1909); Bertram u. Kürsten, dies. Journ. [2] 51, 324 (1895); Riiber, Ber. 35, 2908 (1902); Clamiciu u. Silber, Ber. 35, 4128 (1902); Stoermer u. seine Schüler, Ber. 42, 4869 (1909); 44, 667 (1911); 47, 1806 (1914); 52, 1255 (1919); 54, 79 (1921); Stobbe, Ber. 44, 960 (1911); 52, 666 (1919); m. Steinberger, Ber. 55, 2280 (1922); m. Lehfeldt, Ber. 58, 2415 (1925); Abel, Diss. Leipzig 1924.

²⁾ Stoermer u. Laage, Ber. 54, 79 (1921).

³⁾ Ber. 56, 818 (1923).

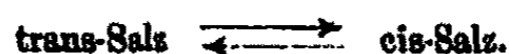
⁴⁾ Meyer, Diss. Leipzig 1928.

⁵⁾ Stoermer, Ber. 44, 666 (1911). Nach einer Privatmitteilung

Tabelle I (Fortsetzung)

Monomere		Photo-Polymere	Photo-Isomere
$C_6H_5 \cdot CH:CH$.COOR	trans-Zimtsäure-methylester ¹⁾ (fest)	α -Truxills.-dimethylester	—
	trans-Zimts.-methylester (Schmelze)	tetra- oder pentamerer Ester	—
	trans-Zimts.-äthylester ²⁾ (flüssig)	trimerer Zimtsäureester	—
	trans-Zimts.-propyl-, iso-amyl, octyl-, benzyl-, allyl-ester ³⁾ (flüssig)	polymere Zimtsäureester	—
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO$.NH ₂	trans-Zimtsäureamid ⁴⁾	α -Truxillsäurediamid (bis zu 75%)	—
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO$.NH.C ₆ H ₅	trans-Zimts.-anilid ⁵⁾	—	—

Man erkennt aus der Tabelle I, daß die Lichtreaktionen der festen trans- und cis-zimtsauren Salze prinzipiell ähnlich verlaufen wie die der zugehörigen Säuren; Bildung von stereoisomeren und dimeren Salzen, vornehmlich vom α -Truxill- und β -Truxinsäuretyp. In wäßriger Lösung werden die Salze lediglich isomerisiert:



trans-Zimtsäureamid (fest) wird glatt zu dem α -Truxillsäurediamid dimerisiert; trans-Zimtsäureanilid ist dagegen lichtstabil.

Wesentlich anders als die Salze und die Amide verhalten sich die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Zimtsäureester. Diese erfahren schon im Dunkeln, schneller im Lichte

des Herrn Stoermer wird trans-zimtsaures Natrium in wäßriger Lösung durch Bestrahlung an der Quarz-Quecksilberlampe bis zu 80% in allo-zimtsaures Natrium umgewandelt. Dieselbe Reaktion vollzieht sich, wenn auch langsamer, durch Einwirkung der längerwelligen U.V.-Strahlen des Sonnenlichts [Stobbe u. Steinberger, Ber. 58, 2862 (1925)].

¹⁾ Liebermann, Ber. 44, 841 (1911); de Jong, Ber. 56, 826 (1923); Stobbe, Ber. 58, 2860 (1925).

²⁾ Liebermann, Ber. 44, 841 (1911); 46, 1059 (1913); 48, 1647 (1915); Lippold, Diss. Leipzig 1913; Meyer, Diss. Leipzig 1926.

³⁾ Stobbe, Ber. 58, 2860 (1925).

⁴⁾ Stobbe, Ber. 58, 2861 (1925).

eine Umwandlung in amorphe höherpolymere Ester; der Zimtsäure-äthylester liefert beispielsweise ein Trimeres. Sehr bemerkenswert ist, daß der Zimtsäuremethylester in festem Zustande, genau wie die zugehörige Säure zu einem Truxillsäure-dimethylester dimerisiert wird, während der geschmolzene Ester einen tetrameren oder pentameren Ester bildet.

Kernsubstituierte Zimtsäuren und ihre Derivate

In der folgenden Tabelle II ist nur das photochemische Verhalten der festen Säuren verzeichnet. In Lösungen werden diese Säuren nach Stoermer und seinen Schülern ausnahmslos isomerisiert. Eine Polymerisierung in Lösung ist niemals beobachtet worden.

Tabelle II

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
$\begin{array}{c} \text{(2)} \quad \text{(1)} \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \end{array}$	a) o-Cumarsäure ¹⁾	Di-o-oxy- α -truxillsäure (Bis-o-Cumarsäure)	—
	b) o-cumarsaures Natrium ¹⁾	Bis-o-cumarsaures Natrium	—
$\begin{array}{c} \text{(2)} \quad \text{(1)} \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{NaOOC} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	c) cumarinsaures Natrium ¹⁾	desgl.	—
$\begin{array}{c} \text{(2)} \quad \text{(1)} \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \end{array}$	d) Methyl-o-cumarsäure ²⁾	Di-o-methoxy- α -truxillsäure (Bis-methyl-o-cumarsäure)	—
$\begin{array}{c} \text{(2)} \quad \text{(1)} \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{HOOC} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	e) Methylcumarinsäure ²⁾	desgl.	—

¹⁾ Ström, Ber. 37, 1883 (1904); Bertram u. Kürsten, dies. Journ. [2] 51, 822 (1895); Stobbe, Chem.-Ztg. 1922, 915; Lehfeldt, Diss. Leipzig 1923; de Jong, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 81, 263 (1922); Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 43, 316 (1924).

²⁾ Hohlfeld, Diss. Leipzig 1923 und die Zitate unter ¹⁾.

Tabelle II (Fortsetzung)

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
	f) Äthyl-o-cumar- säure ¹⁾	Bis-äthyl-o-cumar- säure	—
	g) Propyl-o-cumar- säure ¹⁾	Bis-propyl-o- cumarsäure	—
	h) Acetyl-o-cumar- säure ¹⁾	Bis-acetyl-o- cumarsäure	—
(4) HO.C ₆ H ₄ -C ⁽¹⁾ -H H-C-COOH	i) p-Cumarsäure ²⁾	Bis-p-cumarsäure (Spuren)	—
(4) H ₃ C.O.C ₆ H ₄ -C ⁽¹⁾ -H H-C-COOH	j) Methyl-p- cumarsäure ²⁾	—	—
(4) H ₃ C.O.C ₆ H ₄ -C ⁽¹⁾ -H HOOC-C-H	k) Methyl-p- cumars-ester ²⁾	—	—
(4) H ₃ C.O.C ₆ H ₄ -C ⁽¹⁾ -H HOOC-C-H	l) Methyl-p- cumarinsäure ²⁾	—	—
(3,4) HO) ₂ .C ₆ H ₄ -C ⁽¹⁾ -H H-C-COOH	m) trans-Kaffee- säure ³⁾	kein Dimeres isoliert	—
(3) CH ₂ O C ₆ H ₄ -C ⁽¹⁾ -H O H-C-COOH	n) Piperonylacryl- säure ⁴⁾	—	—
(4) CH ₂ O C ₆ H ₄ -C ⁽¹⁾ -H O H-C-COOH	o) Piperonylacryl- säure-ester ⁴⁾	—	—
(2) O ₂ N.C ₆ H ₄ -C ⁽¹⁾ -H H-C-COOH	p) trans - o - Nitro- zimtsäure ⁵⁾	—	C ⁽¹⁾ .H(OH) C ₆ H ₄ C.COOH N O Hydroisatogen- säure

1) Vgl. Anm. 2 S. 5.

2) Lehfeldt, a. a. O.

3) Bücking, Diss. Leipzig 1928.

4) Tanasescu, Bull. Soc. chim. France (4) 41, 1074 (1927); Bretschneider, Diss. Leipzig 1928.

5) Hohlfeld, a. a. O.

5) Hohlfeld, a. a. O.

Tabelle II (Fortsetzung)

Monomere	Photo-Dimere	Photo-Isomere
$\begin{array}{c} \text{(8)} \\ \text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4-\overset{\text{(I)}}{\text{C}}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	q) trans-m-Nitrozimtsäure ¹⁾	—
$\begin{array}{c} \text{(4)} \\ \text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4-\overset{\text{(I)}}{\text{C}}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	r) trans-p-Nitrozimtsäure ¹⁾	—

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß die beiden stereoisomeren o-Oxyzimtsäuren, Cumarsäure (a und b) und Cumarinsäure (c) in festem Zustande leicht zu derselben Biscumarsäure vom α -Truxillsäuretyp polymerisiert werden. Hierin zeigt sich ein wesentlicher Unterschied von den stereoisomeren Zimtsäuren, die zwei verschiedene Dimere vom Truxill- und Truxinsäuretyp liefern. Die Alkyl-cumar- (d, f, g) und Cumarinsäuren (e) und die Acetylcumarsäure (h) verhalten sich ganz analog wie die Cumarsäure und die Cumarinsäure selbst.

Sehr bemerkenswert ist, daß die p-Cumarsäure (i) nur wenig Bis-p-cumarsäure, die Methyl-p-cumarsäure (j), die Dioxyzimtsäuren (Kaffeensäure) (m) und deren Methylenäther (Piperonylidenacrylsäure) (n), keine Neigung zur Polymerisation zeigen. Die Stellungen der Oxy- bzw. Alkoxygruppen (-o- oder -p-) am Benzolkern haben einen wesentlichen Einfluß auf das photochemische Verhalten der Säuren.

Die drei strukturisomeren Nitrozimtsäuren (p, q, r) sind bisher noch nicht dimerisiert worden. Die Nitrogruppen wirken ebenso polymerisationsverhindernd wie die Oxygruppe in p-Stellung.

Eine Isomerisation der festen kernsubstituierten Zimtsäuren ist bisher mit nur einer Ausnahme [o-Nitrozimtsäure (p)] nicht beobachtet worden; Unterschied von den trans- und cis-Zimtsäuren.

¹⁾ Bretschneider, a. a. O.

Zimtsäurederivate, in denen Wasserstoffatome des Äthylenradikals durch Alkyl-, Phenyl-, Carboxyl-, Cyan-, Acetyl-, Benzoyl- ersetzt sind.

Tabelle III

Monomere		Photo-Dimere
$C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot COOH$	a) α -Methylzimtsäure ¹⁾	—
$C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot COOH$	b) α -Äthylzimtsäure ²⁾	—
$C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot COOH$	c) α -Phenylzimtsäure ¹⁾	—
$C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot COOH$	d) β -Methylzimtsäure ²⁾	Bis- β -Methylzimtsäure
$C_6H_5 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot COOH$	e) β -Phenylzimtsäure ²⁾	—
$C_6H_5 \cdot CH:C(COOH)_2$	f) Benzalmalonsäure ³⁾	—
$C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot COOH$	g) Benzalcyanessigsäure ⁴⁾	—
$C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot COOC_2H_5$	h) Benzalcyanessigsäureester ⁴⁾	—
$C_6H_5 \cdot CH:C(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$	i) Benzalacetessigsäureester ⁵⁾	—
$C_6H_5 \cdot CH:C(COC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$	j) Benzal-benzoyl-essigsäureester ⁵⁾	—
$\overset{(3)}{CH_3} \cdot O \cdot \overset{(1)}{C_6H_4} \cdot CH:C(CN) \cdot COOC_2H_5$	k) o-Methoxy-cyanessigsäureester ⁴⁾	Di-o-methoxy-dicyan-truxill-säureester
$\overset{(4)}{CH_3} \cdot O \cdot \overset{(1)}{C_6H_4} \cdot CH:C(CN) \cdot COOC_2H_5$	l) p-Methoxy-cyanessigsäureester ⁴⁾	—
$\overset{(4)}{CH_3} \cdot O \cdot \overset{(1)}{C_6H_4} \cdot CH:C(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$	m) Anisalacetessigsäureester ⁵⁾	Bis-Anisalacetessigsäureester
$\overset{(4)}{CH_3} \cdot O \cdot \overset{(1)}{C_6H_4} \cdot CH:C(COC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$	n) Anisal-benzoyl-essigsäureester ⁵⁾	—
$\overset{(3,4)}{(CH_3 \cdot O)_2} \cdot \overset{(1)}{C_6H_4} \cdot CH:C(CN) \cdot COOC_2H_5$	o) Piperonylidencyanessigsäureester ⁴⁾	—

¹⁾ Stoermer, Ann. Chem. 409, 36 (1915); Ber. 50, 959 (1917).

²⁾ Stoermer u. Foerster, Ber. 52, 1268 (1919).

³⁾ Walter, Diss. Leipzig 1924.

⁴⁾ Anders, Diss. Leipzig 1925.

⁵⁾ Abel, Diss. Leipzig 1924.

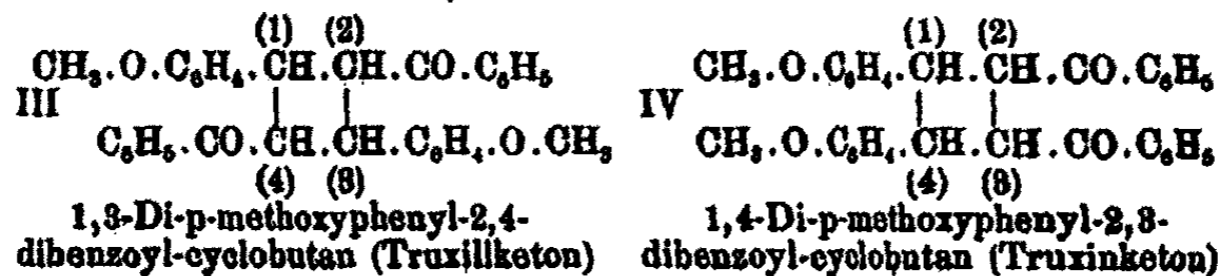
Die ersten drei Gruppen (a—j) enthalten Derivate der Zimtsäure und des Zimtsäureesters, die vierte Gruppe (k—o) Derivate des Anisal- und des Piperonylidenessigsäureesters. Sämtliche α -substituierten Zimtsäuren bezüglich Zimtsäureester zeigen keine Neigung zur Polymerisation. Von den β -substituierten Zimtsäuren (d—e) ist die β -Phenylzimtsäure (e) auch noch lichtstabil, hingegen die β -Methylzimtsäure (d) als einzige der drei Gruppen photodimerisierbar.

Während der α -Cyanzimtsäureester (Benzalcyanessigsäureester) (h) lichtstabil ist, wird der α -Cyanmethylcumarsäureester (k) (o-Methoxycyanessigester) leicht dimerisiert. Letzterer verhält sich so wie der nicht substituierte Methyl-cumarsäureester. Die in α -Stellung befindliche Cyangruppe hindert also in diesem Falle nicht die Polymerisierbarkeit.

Sehr auffallend ist das Verhalten des Anisalacetessigesters (m), der im Gegensatz zu dem Methyl-p-cumarsäureester leicht polymerisierbar ist. Irgendwelche Gesetzmäßigkeiten zwischen der Konstitution und Lichtempfindlichkeit lassen sich hieraus noch nicht erkennen.

Die Chalkone und ihre Dimeren

In Anlehnung an die Arbeiten über Arylacrylsäuren und deren Derivate hat Stobbe im Verein mit mehreren Schülern einige Ketone vom Typus der Chalkone $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$ auf ihre Photopolymerisierbarkeit geprüft. So wurde bei der Belichtung des festen p-Methoxychalkons (Anisalacetophenon) $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ein Dimeres A (Schmp. 164°) erhalten, das durch Säuren, Alkalien, Essigsäureanhydrid leicht zu einem Dimeren B (Schmp. 191—192°) isomerisiert wird.¹⁾ Beide Dimere sind gesättigte Diketone, für die zunächst die Formeln III oder IV²⁾



¹⁾ Stobbe u. Annemarie Hensel, Ber. 59, 2254 (1926).

²⁾ III entspricht der Truxillsäureformel I; IV der Truxinsäureformel II (S. 2).

zu diskutieren waren. Formel IV ist die wahrscheinlichere, weil beide Dimeren bei der trockenen Destillation nicht nur Depolymerisationen zu dem monomeren Chalkon erleiden, sondern auch in beträchtlichem Maße zu *p*-Dimethoxystilben, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, gespalten werden. Diese letztere Reaktion ist nur erklärlich bei Zugrundelegung der Formel IV.

Bei der Bestrahlung des unsubstituierten Chalkons, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhielten Stobbe und Hensel¹⁾ zwei verschiedene Dimere (Schmp. 124° und 222°); das erstere bei der Bestrahlung von Lösungen neben sehr viel Harz, das zweite bei der Bestrahlung des festen suspendierten Chalkons. Da hierbei zunächst nur geringe Ausbeuten erzielt wurden, und damals ein näheres Studium der beiden Photodimeren nicht ausführbar war, haben wir diese Versuche nochmals aufgenommen und sie dann weiter auf viele andere Chalkonderivate, das *p*'-Methylchalkon, *p*-Methylchalkon, *p,p*'-Dimethylchalkon, *p*-Methoxy-*p*'-methylchalkon, *p,p*'-Dimethoxychalkon, Methylen-3,4-dioxychalkon, β -Methylchalkon (Dypton) und auf das α -Methyl-*p*'-methoxychalkon ausgedehnt.

Die Belichtungen des festen (bzw. geschmolzenen), suspendierten oder gelösten Chalkons wurden in Glas-, Uviol- oder Quarzglasgefäßen bei Gegenwart von Luft, Kohlendioxyd oder im Vakuum ausgeführt. Hierbei konnten je nach den Versuchsbedingungen drei dimere Chalkone ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}$)₂ isoliert werden. Dimeres A (Schmp. 124°) bis zu 35%, Dimeres B (Schmp. 225—226°²⁾) bis zu 11% und Dimeres C (Schmp. 178°) bis zu 7,5%. Die Ergebnisse der zahlreichen Belichtungsversuche sind der besseren Übersicht wegen tabellarisch angeordnet.

¹⁾ Ber. 59, 2260 (1926).

²⁾ Die früher [Ber. 59, 2261 (1926)] ausgesprochene Vermutung, daß dieses Photodimere identisch sei mit der von Johannes Wislicenus und Lehmann [Ann. Chem. 302, 204 (1898)] durch Reduktion des Dibenzoyl-diphenyl-butadiens gebildeten Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (Schmp. 220° bis 222°) hat sich nicht bestätigt. Vgl. die fünf Beweise der Nichtidentität auf S. 45 ff. dieser Abhandlung.

Versuchsreihe I

Die in der ersten Spalte erwähnten Lichtfilter sind Glas, durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 330 \mu\mu$, Uviolglas, durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 270 \mu\mu$, Quarzglas, durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 180 \mu\mu$, Normal-Uviolglas-Blaufilter, durchlässig für die Strahlen zwischen $\lambda = 490 \mu\mu$ und $\lambda = 280 \mu\mu$, Chininsulfatlösung, durchlässig für die Strahlen bis hinab zu $\lambda = 400 \mu\mu$.

In der dritten Spalte sind die Belichtungszeiten an der Quarzquecksilberlampe nach Stunden, im Sonnenlicht nach Tagen und Sonnenscheindauer verzeichnet. Die Angabe der Sonnenscheinstunden S^h ist Tabellen entnommen, die uns in dankenswerter Weise von dem Direktor des hiesigen geophysikalischen Institutes Herrn Professor Dr. Weickmann zur Verfügung gestellt wurden. Die Belichtungen (a—m) des festen oder suspendierten Chalkons sind meist in Gegenwart von Luft ausgeführt, ausgenommen c und j im Vakuum.

Man ersieht, daß unter den in dieser Tabelle angegebenen Bedingungen das feste, geschmolzene oder in Wasser suspendierte Chalkon nur zu den beiden ersten Dimeren A und B polymerisiert wird. Die relativen Ausbeuten sind in hohem Maße abhängig von der Wellenlänge des Lichtes.

Im Strahlenbereich bis hinab zu $400 \mu\mu$ (Versuch a):	fast nur B.
„ „ „ „ „ $330 \mu\mu$ (Versuch b—j):	durchschnittlich dreimal soviel A als B.
„ „ von $490-270 \mu\mu$ (Versuch k):	nur A.
„ „ bis hinab zu $180 \mu\mu$ (Versuch l und m):	durchschnittlich 40 mal soviel A als B.

Hiernach vermindert sich also die Ausbeute an B stufenweise mit der Anreicherung an kürzer- bzw. kürzest-welligen Strahlen.

Zusätze von Salzsäure und Quecksilberchlorid zu den wäßrigen Suspensionen (Versuch f und g), Änderung der Gas-hülle bzw. Ersatz durch Vakuum (Versuch c und j) sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeuten.

Eine Verlängerung der Belichtungszeit ist nur für die ersten Stadien der Reaktion von Bedeutung; später tritt ein Stillstand ein, weil die in der Reaktion gebildeten braunen

Versuchsreihe I
Belichtung des festen oder suspendierten Chalkons

Lichtquelle und Lichtfilter	Aggregat- zustand	Belichtungs- und Sonnen- scheindauer	Prozente des Belichtungsprod. an Dimeren		Harze neben unverändertem Chalkon
			Dimeres A %	Dimeres B %	
a) Sonne; Glas Chininsulfat- lösung	fest	65 Tage (274 S ^b)	Spuren	11,4	gelb; geruchlos
b) Sonne; Glas	desgl.	desgl.	16,8	5	braun; Geruch nach Benzaldehyd
c) desgl.	desgl.	desgl.	19,4	6,8	gelb; geruchlos
d) desgl.	desgl.	182 Tage	14,6	2,7	braun
e) Sonne; Glas	fest in wäßriger Suspension	65 Tage (274 S ^b)	11	5	gelb; geruchlos
f) desgl.	desgl. + HCl	desgl.	10	3,8	desgl.
g) desgl.	desgl. + HgCl ₂	desgl.	13	5	braun; Geruch nach Benzaldehyd
h) desgl.	desgl.	88 Tage	10	4	desgl.
i) desgl.	desgl.	110 „	10	4	desgl.
j) desgl.	desgl.	85 „	10	4,2	desgl.
k) U.V.-Lampe; N.U.-Blaufilter	fest	94 ^b	8	—	braun
l) U.V.-Lampe; Quarz	desgl.	66 ^b	9,6	0,4	desgl.
m) U.V.-Lampe; Uviolglas	fest in wäßr. Susp. + HgCl ₂	182 ^b	11,7	0,88	desgl.

Harze die für die Polymerisation wirksamen Strahlen absorbieren.

Die nun folgende Versuchsreihe II gibt Aufschluß über das photochemische Verhalten des gelösten Chalkons. Außer den schon von A. Hensel benutzten Lösungsmitteln, Chloroform und Eisessig, wurden noch Äthylalkohol und Benzol verwandt, teils allein, teils mit Zusätzen von Salzsäure, Piperidin, Erythrosin, Chlorophyll oder Jod.

Versuchsreihe II
Belichtungen des gelösten Chalkons

Lichtquelle und Lichtfilter	Lösungsmittel	Belichtungs- und Sonnen- scheindauer	Prozente des Belichtungsproduktes an Dimeren			Harze
			Dimeres A %	Dimeres B %	Dimeres C %	
a) Sonne; Glas	Eisessig	182 Tage	24	—	—	tiefbraun
b) desgl.	desgl.	desgl.	80	—	—	desgl.
c) desgl.	CHCl ₃	desgl.	31,4	—	—	hellgelb
d) desgl.	desgl.	desgl.	85	—	—	desgl.
e) desgl.	Benzol	desgl.	10	—	—	braun
f) desgl.	Benzol + J	desgl.	5	—	—	dunkelbraun
g) desgl.	Äthylalkohol	69 Tage (574 S ^b)	22,5	—	—	gelb
h) Sonne; Uviolglas	desgl.	desgl.	22,5	—	—	desgl.
i) Sonne; Glas	desgl. + Erythrosin	desgl.	22,5	—	—	gelbrot
j) Sonne; Uviolglas	desgl. + Erythrosin	desgl.	22,5	—	—	desgl.
k) Sonne; Glas	desgl. + Chlorophyll	desgl.	6	1	—	dunkelgrün
l) Sonne; Uviolglas	desgl. + Chlorophyll	desgl.	7,5	1,5	—	desgl.
m) desgl.	Benzol	desgl.	22,5	—	—	hellbraun
n) desgl.	Benzol + J	desgl.	7,5	—	—	dunkelbraun
o) Sonne; Glas	CHCl ₃	desgl.	28	—	—	gelb
p) desgl.	CHCl ₃ + J	desgl.	15	—	—	braun
q) desgl.	Äthylalkohol + HCl	36 Tage	21,8	—	—	desgl.
r) U.V.-Lampe; Glas	Äthylalkohol	147 ^a	9	—	—	desgl.
s) U.V.-Lampe; Uviolglas	desgl.	147 ^a	12,8	—	—	desgl.
t) U.V.-Lampe; Quarzglas	desgl.	147 ^a	12,8	—	—	desgl.
u) U.V.-Lampe; Glas	CHCl ₃	210 ^a	6,7	—	—	desgl.
v) U.V.-Lampe; Uviolglas	desgl.	210 ^a	11,7	—	—	desgl.
w) U.V.-Lampe; Quarzglas	desgl.	210 ^a	9,8	—	—	desgl.
x) U.V.-Lampe; Glas	Benzol	200 ^a	2	—	—	desgl.
y) desgl.	Benzol + J	200 ^a	—	—	7,5	dunkelbraun

Bezüglich der Lichtfilter und Belichtungszeiten gilt hier das gleiche wie in Versuchsreihe I. Die vorstehenden Versuche a—g des gelösten Chalkons sind mit Ausnahme von b und d sämtlich in Gegenwart von Luft ausgeführt; b im Vakuum, d in einer Kohlendioxydatmosphäre.

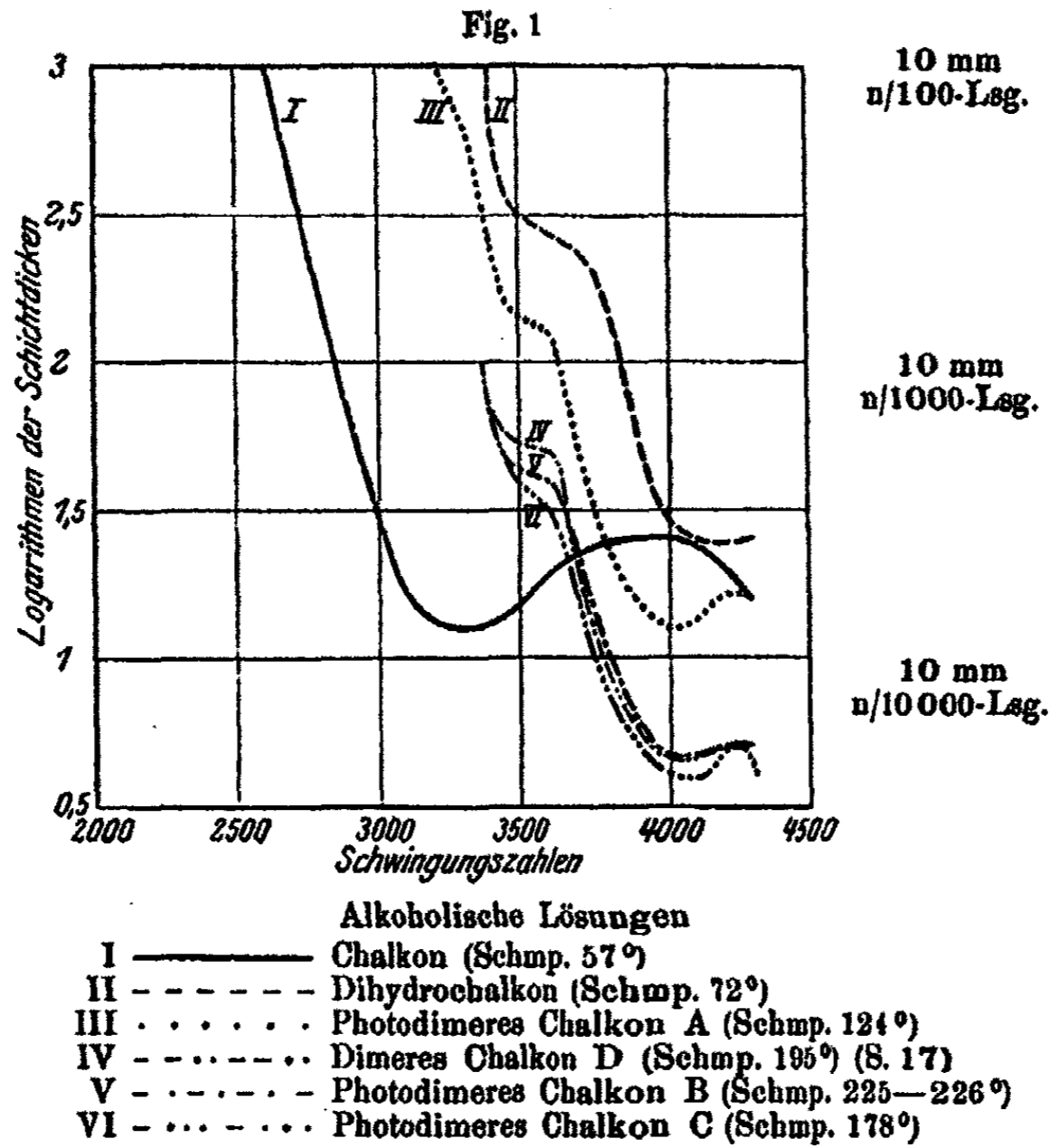
Hieraus folgt, daß bei fast allen Versuchen des gelösten Chalkons, unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes, nur das Dimere A entsteht. Die Ausbeuten an A sind ähnlich in Eisessig, Chloroform und Äthylalkohol; in Benzol dagegen wesentlich geringer. Die Gasfülle: Luft, Kohlensäure und auch Vakuum haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeuten an A. Zusätze von Salzsäure und Erythrosin zu alkoholischen Chalkonlösungen (i, j, q) ebenfalls nicht. Wesentlich anders wirken aber Zusätze von Chlorophyll zu alkoholischen Chalkonlösungen. Aus k und l geht hervor, daß das Chlorophyll die Ausbeute an Dimerem A etwa auf $\frac{1}{3}$ herabsetzt, dafür aber die Bildung des Dimeren B begünstigt; nur in diesem einen Falle konnte das Dimere B, zu 1—1,5%, aus einer belichteten Lösung gewonnen werden.

Im Sonnenlichte bestrahlte jodhaltige Chloroform- und Benzollösungen lieferten, wie fast immer, das Dimere A (f, n, p), jedoch in weit geringerer Ausbeute als bei jodfreien Benzollösungen. Das Jod wirkt hier nicht etwa wie sonst beschleunigend auf den Lichtvorgang, sondern wegen seiner großen Absorption im U.V.-Gebiet als Strahlenfilter und demnach also polymerisationsverzögernd. Außerdem scheint das Jod noch eine andere Lichtreaktion auszulösen, die zur Bildung eines dritten, aber bisher allerdings nur einmal beobachteten, dimeren Chalkons C (Schmp. 178°) geführt hat.

Durch alle diese in Lösungen ausgeführten Versuche (a—y) unterscheidet sich das Chalkon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$, wesentlich von den analog konstituierten Zimtsäuren, $C_6H_5.CH:CH.COOH$, die bisher in Lösungen immer nur isomerisiert, dagegen niemals polymerisiert worden sind. Die Neigung zur Polymerisation ist beim gelösten Chalkon sogar noch größer als bei dem festen Chalkon. Während also für die Lösungen des Chalkons und der Zimtsäure große Unterschiede vorhanden sind, zeigt das photochemische Verhalten dieser beiden Substanzen in fester Form insofern eine große Analogie,

als beide, Chalkon und Zimtsäure, bei der Belichtung je zwei Dimere liefern.

Die drei Dimeren A, B, C verhalten sich indifferent gegen eine kalte sodaalkalische Permanganatlösung. Sie addieren kein Brom und sind, wie Fig. 1 zeigt, weit lichtdurchlässiger als das monomere Chalkon.



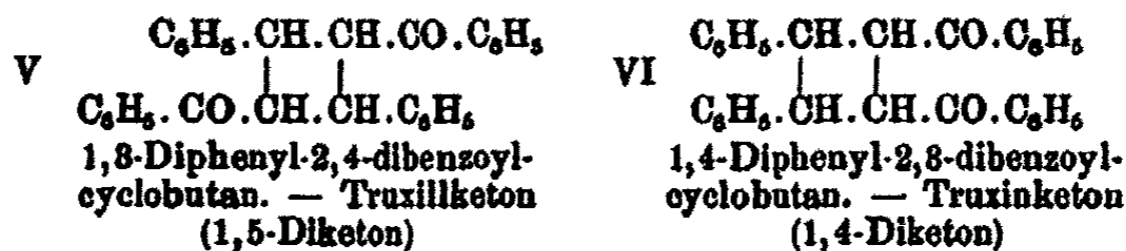
Die Endabsorptionen der drei Dimeren für 10 mm einer $n/1000$ -Lösung sind gegenüber der Endabsorption des Monomeren für die gleiche Schichtdicke um 500 (B, C) bzw. 800 (A) Schwingungseinheiten nach dem kürzerwelligen U.V. verschoben. Die Kurve des Monomeren weist ein Band auf, die Kurven der Dimeren ebenfalls ein Band in starker Verdünnung und dazu noch die Andeutungen eines Bandes bei höherer Konzentration. Die Maxima der Absorption der drei Dimeren

($1/\lambda = 4000$) sind untereinander nahezu gleich, sie sind aber gegenüber dem Maximum des Monomeren ($1/\lambda = 8800$) um 700 Schwingungseinheiten nach dem kürzerwelligen U.V. gerückt. Die Dimeren sind also in chemischer und optischer Beziehung gesättigte Verbindungen.

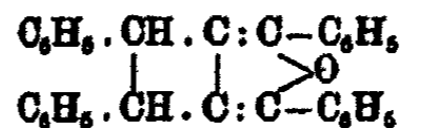
Da nun die Bis-chalkone Additionsprodukte von zwei gleichen Molekülen sind, war es angezeigt, sie mit anderen gesättigten Chalkon-additionsprodukten, z. B. dem Dihydrochalkon (Benzylacetophenon)¹⁾, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, zu vergleichen (vgl. Fig. 1, Kurve Nr. II). Man erkennt, daß die Kurve der Dihydroverbindung ganz ähnlich verläuft wie die der Dimeren, daß sie aber noch weiter nach dem kürzerwelligen U.V.-Gebiet verschoben ist. Ihre Endabsorption für 10 mm einer n/1000-Lösung liegt bei $1/\lambda = 3850$, zwei flache Bänder sind bei $1/\lambda = 3650$ und $1/\lambda = 4150$ angedeutet.

Die Kurven dieser sechs Substanzen, des Chalkons, der vier Dimeren und des Dihydrochalkons, folgen also dem von Stobbe²⁾ aufgestellten Gesetze, nach dem die Lichtabsorption eines Dimeren immer zwischen den Lichtabsorptionen des Monomeren und der Dihydroverbindung liegt.

Die Konstitution der dimeren Chalkone wäre in Analogie zu dem Bis-p-methoxy-chalkon oder zu den Truxill- und Truxinsäuren durch die Formel V oder VI zu veranschaulichen.



Um die Entscheidung zwischen der 1,5- oder der 1,4-Diketonnatur zu treffen, wurde zunächst versucht, die Dimeren in Furfuranderivate überzuführen:



Das Dimere A bleibt beim vierstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid, abgesehen von einer geringen Verharzung, unverändert. Das Dimere B liefert unter den gleichen Bedin-

¹⁾ Untucht, Diss. Leipzig 1924, S. 21.

²⁾ Z. f. angew. Chem. 39, 673 (1926).

gungen zwar auch kein Furfuranderivat¹⁾, wohl aber ein neues isomeres Dimeres D (Schmp. 195°).

Das Dimere A bildet leicht ein Dioxim und ein Disemicarbazon, das Dimere B hingegen kein Oxim und bei Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat in essigsaurer Lösung kein Disemicarbazon, sondern wiederum das vierte Dimere D. Die beiden Dimeren A und B sind bei der Bestrahlung ihrer Krystalle mit kurzwelligem U.V.-Licht (Quarzgefäße) sehr beständig. Ihre farblosen Chloroformlösungen erleiden dagegen schon nach kurzer Zeit mehrfache Farbänderung. So wird die Lösung des niedrig schmelzenden Dimeren A schon nach einer Stunde grünlichgelb, die Lösung des Dimeren B erst nach 40 Stunden; ein Umschlag nach Braun tritt bei A nach 10 Stunden, bei B nach 80 Stunden auf. Dieses deutet darauf hin, daß bei beiden Dimeren zuerst eine Depolymerisation zu dem grünlichgelben Monomeren erfolgt, und daß dieses dann im weiteren Verlaufe der Bestrahlung in ein braunes Harz verwandelt wird. Dieses braune Harz tritt auch auf bei der Insolatation einer Chloroformlösung (mit oder ohne Jod). Eine Depolymerisation der Dimeren erfolgt höchstwahrscheinlich auch ohne Mitwirkung des Lichtes bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure.

Das Dimere A ist in Eisessiglösung beständig gegen Wasserstoffsuperoxyd und gegen eine von Glücksmann²⁾ empfohlene alkalische Permanganatlösung; wird aber durch konz. Salpetersäure unter starker Spaltung zu Benzoesäure und zu harzigen Produkten oxydiert. Das nach Formel VI zu erwartende Oxydationsprodukt, das Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, ist trotz eifrigen Suchens niemals beobachtet worden. Diese Versuche haben also keine Entscheidung zwischen Formel V und VI gebracht.

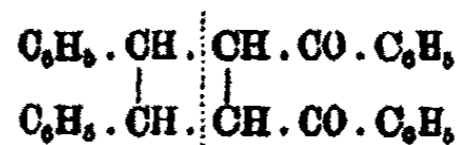
Die beiden Dimeren A und B lassen sich weder beim schnellen noch langsamen Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. — Aus dem Dimeren A wurden beim schnellen Destillieren (2 g in 5 Minuten) Spuren von Benzoesäure, Stilben (4%), Spuren von monomerem Chalkon und

¹⁾ Vgl. hierzu das Bis-anisalacetophenon (Dimeres A), das durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ebenfalls nicht in ein Furfuranderivat übergeführt wird, sondern auch ein stereoisomeres Dimeres B bildet [Ber. 59, 2256 (1926)].

²⁾ Monatsch. Chem. Wien 10, 770 (1889); 11, 248 (1890).

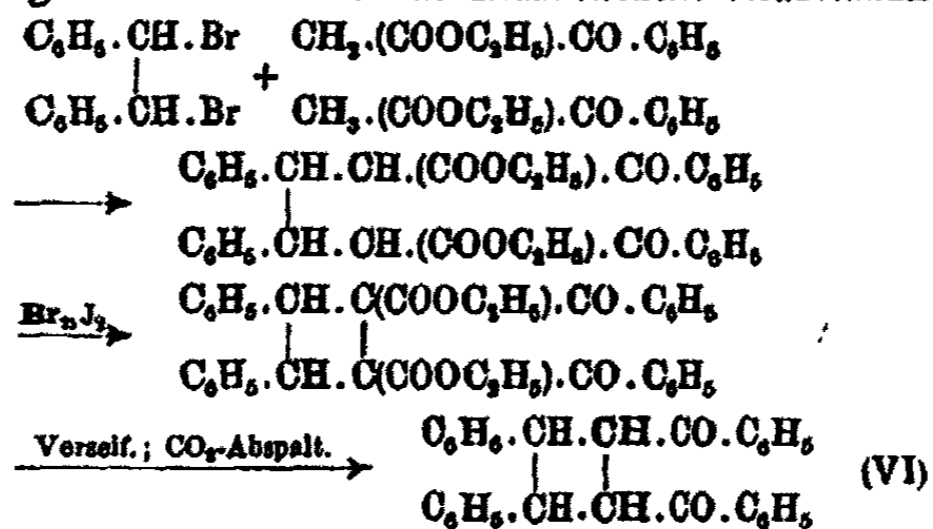
braunes Harz erhalten. Bei der langsamen Destillation (1 g in 1 Stunde) konnte Benzoesäure, etwa 20% Stilben, Harz, Kohlefitterchen und eine rote, spröde, glasige Masse gewonnen werden. — Das Dimere B wurde beim Destillieren (0,5 g in 1/2 Stunde) zu etwa 60% in monomeres Chalkon gespalten. Spuren von Stilben, die dem monomeren Chalkon beigemischt waren, ließen sich nur durch die charakteristische violette Fluoreszenz an der Quarzquecksilber-Analysenlampe nachweisen. Nebenher war wenig Benzoesäure gebildet. Die Kolbenrückstände bestanden aus Kohlefitterchen und einer rotbraunen glasigen Masse.

Vergleicht man die Destillationsprodukte der Dimeren A und B, so erkennt man, daß ihre Spaltung nach verschiedenen Richtungen erfolgt sein muß. Das aus A gewonnene Stilben, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (4% schnell und 20% langsam), kann nur durch Spaltung eines Bis-Chalkons vom Truxinketontyp

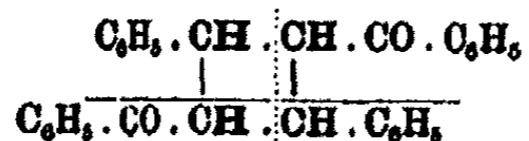


mit fortlaufender Kette $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ erfolgt sein. Formel VI ist daher der wahrscheinlichere Ausdruck für das Dimere A.¹⁾

¹⁾ Die Versuche, diese Formel durch eine Synthese, nicht photochemischer Art, in Anlehnung an die Bachérsche Truxinsäuresynthese (a. a. O.) zu stützen, sind bereits im Gange. Es soll aus Stilbendibromid (1 Mol) und Natriumbenzoylessigester (2 Mol) der 1,4-Diphenyl-2,8-dibenzoylbutan-2,8-dicarbonsäureester hergestellt, dieser in Form seiner Natriumverbindung mit Hilfe von Brom oder Jod durch Ringschluß in ein Cyclobutanderivat übergeführt werden, aus dem dann nach erfolgter Verseifung und Kohlensäureabspaltung das Truxinketon VI erwartet wird. Folgende Formeln sollen die Reaktionskette veranschaulichen.



Das Dimere B wird dagegen größtenteils zum monomeren Chalkon gespalten. Daraus kann geschlossen werden, daß dem Dimeren B die Formel des Truxillketons zukommen muß, weil dieses bei der Aufspaltung des Vierringes nach beiden Richtungen



zum monomeren Chalkone führen muß. Die Bildung von Stilbenspuren bei der Destillation des Dimeren B ist darauf zurückzuführen, daß das primär durch Depolymerisation entstandene monomere Chalkon an der Äthylendoppelbindung zum kleinen Teil weiter gespalten wird, und daß dann je zwei Reste ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot$) zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zusammentreten. Um den Beweis hierfür zu liefern, war es nötig, auch Destillationen des monomeren Chalkons auszuführen.

Nach schnellem Destillieren des Monomeren enthielt das Destillat neben wenig Harz nur monomeres Chalkon, beim langsamen Destillieren (5 g in 2 Stunden) jedoch neben Benzoesäure und Harz 8% Stilben. Diese Stilbenmenge ist aber über die Hälfte geringer als die aus dem Destillate des Dimeren A erhaltene. Dies spricht also nicht gegen Formel VI für das Dimere A.

Unsere Annahme der Bildung zweier strukturverschiedener Chalkondimere A und B wird nicht nur gestützt durch den völlig aufgeklärten Polymerisationsvorgang der Zimtsäure zur Truxill- und Truxinsäure (S. 2), sondern auch durch die ganz analogen, von Marie Reimer¹⁾ beobachteten Polymerisationen des Benzalprenztraubensäuremethylesters, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 73–74°. Auch dieser Ester bildet zwei strukturverschiedene Dimere.

Benzalprenztraubensäuremethylester: Sonnenlicht:

In Lösung → Dimeres Schmp. 117° Truxinketontyp
In fester Form → Dimeres „ 154° Truxillketontyp (neben dem Isomeren)

Chalkon: Sonnenlicht:

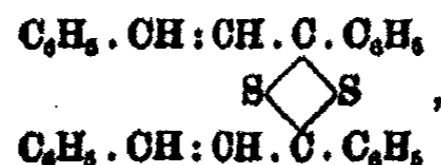
In Lösung → Dimeres A Schmp. 124° Truxinketontyp
In fester Form → Dimeres B „ 225° Truxillketontyp (neben A)

¹⁾ Amer. Chem. Soc. 46, 788 (1924).

Hieraus ergibt sich die Parallelität, daß sowohl der Ester wie das Chalkon durch Belichtung in Lösung zu den niedrig schmelzenden Dimeren vom Truxinketontyp, in fester Form dagegen zu höher schmelzenden Dimeren vom Truxillketontyp polymerisiert werden. Das Dimere D erhält wegen seiner nahen genetischen Beziehungen zu B selbstverständlich die Formel V. Es ist also stereoisomer mit B.

Da die Derivate der Zimtsäure mit veränderter Carboxylgruppe (Salze, Ester, Amide) größtenteils photopolymerisierbar sind (S. 8 ff.), lag es nahe, auch die Derivate des Chalkons mit veränderter Carbonylgruppe (Thiochalkone, Oxime, Semicarbazone) in gleicher Richtung zu prüfen.

Thiochalkon. Bei seinen Versuchen, das Thiochalkon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CS \cdot C_6H_5$, durch Sättigung einer gekühlten alkoholischen Lösung des Chalkons mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff in Abwesenheit von Licht herzustellen, erhielt Emil Fromm¹⁾ das „bimolekulare Benzyliden-thioacetophenon“:

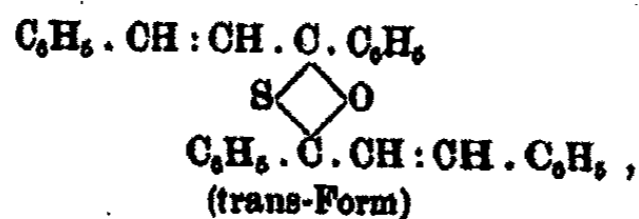


also ein ungesättigtes dimeres Thiochalkon. Dieser Vorgang ist ganz verschieden von der Polymerisation des Chalkons. Während sich bei letzterem die Restvalenzen der Äthylenlücken absättigen unter Bildung eines gesättigten Cyclobutanderivates, treten bei dem Thiochalkon nur die Restvalenzen des Schwefelatoms in Funktion unter Bildung eines ungesättigten Dimeren mit kohlenstoff-schwefelhaltigem Vierring. Der Unterschied der beiden Polymerisationsvorgänge besteht also letzten Endes darin, daß das Schwefelatom im Thiochalkon weit größere Beiträge an Restvalenzen entfaltet als das Sauerstoffatom im Chalkon, und daß in den beiden monomeren Verbindungen gleichsam eine Konkurrenz zwischen den Restvalenzen der Äthylenlücke und des Sauerstoff- bezüglich Schwefelatoms zutage tritt.

Wie groß die Partialvalenzbeträge des Schwefelatoms im Thiochalkon sind, erhellt auch wohl daraus, daß Fromm

¹⁾ Ber. 41, 3646 (1908).

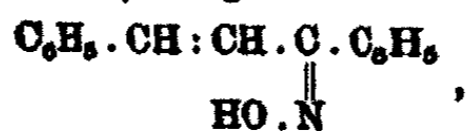
beim Einleiten von Ammoniak in eine gekühlte, mit Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholische Lösung des Chalkons zwei stereoisomere Duplo-benzyliden-acetophenon-monosulfide,



erhielt, daß also ein Molekül des Thiochalkons an ein Molekül des Chalkons unter Schwefel-Sauerstoffbindung addiert wird.

Eine photochemische Untersuchung dieser Vorgänge erschien bei der schon im Dunkeln vorhandenen großen Polymerisationsneigung des Thiochalkons zwecklos.

Anti-chalkon-oxim. Im Gegensatz zu dem Thiochalkon zeigt das nach Henrich¹⁾ dargestellte Anti-chalkon-oxim,



keine Neigung zur Polymerisation. Es ist in fester Form gegen Sonnenlicht sehr beständig. Eine 81 tägige Bestrahlung unter Glasfilter hatte eine nur ganz geringe Verharzung zur Folge. Die farblose Chloroformlösung des Anti-chalkon-oxims färbte sich an der Quarz-Quecksilberlampe im Strahlengebiet bis hinab zu 270 $\mu\mu$ nach 20 Stunden grünlichgelb, dann im weiteren Verlaufe von 127 Stunden allmählich bräunlich. Ein polymerer Körper war nicht entstanden. Aus dem Auftreten der grünlichgelben Farbe darf vermutet werden, daß das Oxim unter Rückbildung des monomeren Chalkons partiell gespalten wird, und daß dieses dann verharzt.

Chalkonsemicarbazone. Isidor Morris Heilbron und Forsyht James Wilson²⁾ erhielten aus dem Chalkon und Semicarbazidchlorhydrat zwei farblose Semicarbazone, das α -Semicarbazon (Schmp. 168°) und das γ -Semicarbazon (Schmp. 179—180°). Das erstere verwandelt sich bei 33 tägiger Sonnenbestrahlung (einschließlich 359 Sonnenscheinstunden) in eine braune Krystallmasse, die zur Hälfte aus einem Harz, zur anderen Hälfte aus unverändertem Semicarbazon besteht. Ein

¹⁾ Ann. Chem. 351, 179 (1907).

²⁾ Journ. Chem. Soc. London 101, 1482 (1912); 103, 1504 (1918).

Photodimeres war also, ebenso wie bei dem belichteten Anti-chalkon-oxim, nicht aufzufinden. Wohl aber erfahren das γ -Semicarbazon und zahlreiche andere Semicarbazone ungesättigter Ketone schon im diffusen Tageslicht höchst eigenartige Umlagerungen zu gelben Isomeren. Wir haben diese Vorgänge eingehend studiert, haben aber deren Erörterung für eine demnächst erscheinende Sonderabhandlung auf.

Das p'-Methylchalkon und seine Dimeren

Das p'-Methylchalkon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$, tritt nach Weygand und Matthes¹⁾ in verschiedenen Formen auf. Wir haben nur die bei 74—75° schmelzende α -Form in der beim Chalkon (S. 11) geschilderten Weise belichtet: entweder als Krystallpulver oder als Lösungen in Glas, Uviolglas und Quarzglasgefäßen bei Gegenwart von Luft. Je nach den Versuchsbedingungen konnten hierbei vier isomere Bis-p'-Methylchalkone vom Truxill- und Truxinketontyp isoliert werden: Das Dimere A (Schmp. 114°), das Dimere B (Schmp. 218°), das Dimere C (Schmp. 205°) und das Dimere D (Schmp. 243°).

Aus der nachstehenden Versuchsreihe III sind die Resultate der Belichtungen zu ersehen. Die Belichtungsprodukte enthielten in allen Fällen neben den Dimeren ein gelbliches Harz und unverändertes monomeres p'-Methylchalkon.

Versuchsreihe III²⁾

Lichtquelle und Lichtfilter	Aggregat- zustand	Belichtungs- und Sonnen- scheindauer	Prozente der Belichtungs- produkte an Dimeren			
			Dimeres A %	Dimeres B %	Dimeres C %	Dimeres D %
a) Sonne; Glas	fest	88 Tage (486 S ^b)	—	—	6,5	6,5
b) deagl.	Äthylalkohol- lösung	16 Tage (185 S ^b)	45	Spuren	—	—

¹⁾ Ann. Chem. 449, 29 (1926). Vgl. auch Weygand, Bauer u. Hennig, Ber. 62, 588 (1929).

²⁾ Der Raumerparnis wegen sind nicht alle Versuche angeführt.

Versuchsreihe III (Fortsetzung)

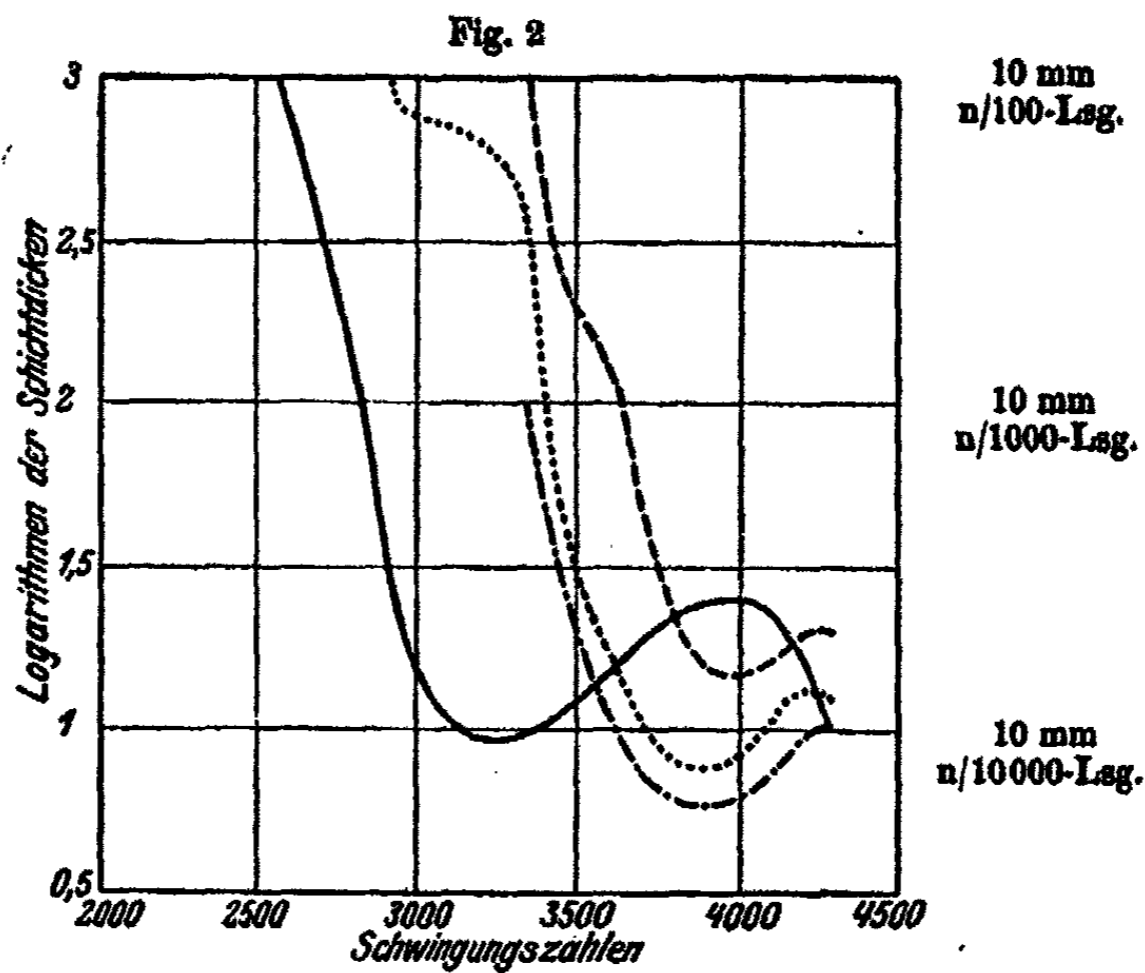
Lichtquelle und Lichtfilter	Aggregat- zustand	Belichtungs- und Sonnen- scheindauer	Prozente der Belichtungs- produkte an Dimeren			
			Dimeres A %	Dimeres B %	Dimeres C %	Dimeres D %
c) U.V.-Lampe; Glas desgl. desgl.	fest	55 ^b	—	—	—	8
	fest	110 ^b	—	—	—	8
	fest	145 ^b	—	—	8	—
d) U.V.-Lampe; Glas	Äthylalkohol- lösung	128 ^b	1,4	2	—	—
e) U.V.-Lampe; Uviolglas	desgl.	128 ^b	2,6	3,4	—	—
f) U.V.-Lampe; Quarzglas	desgl.	128 ^b	2,6	3,4	—	—
g) U.V.-Lampe; Uviolglas	desgl.	110 ^b	—	8	—	—
		150 ^b	Mischung von A u. B 8		—	—
h) U.V.-Lampe; Uviolglas	Chloroform	145 ^b	—	—	—	—

Die Versuche a und b haben zu dem sehr bemerkenswerten Resultat geführt, daß das feste trockene, monomere p'-Methylchalon im Sonnenlicht ganz andere Polymere liefert als in alkoholischer Lösung. Im ersten Falle wurden gleiche Anteile der Dimeren C und D gewonnen, im zweiten Falle die ungewöhnlich hohe Menge des niedrig schmelzenden Dimers A neben Spuren des Dimers B.

Diese prinzipiellen Unterschiede zwischen fester und gelöster Substanz zeigen sich auch bei der Bestrahlung an der Quarz-Quecksilberlampe. Auch hier liefert die feste Substanz fortschreitend mit den Belichtungsstunden nur die Dimeren C und D; bei Bestrahlung in äthylalkoholischer Lösung nur die Dimeren A und B. Die Ausbeute an den zuletzt genannten Dimeren ist bei gleicher Belichtungsdauer am geringsten im längerwelligen Strahlengebiet bis hinab zu 330 $\mu\mu$; sie steigt hingegen bei Einwirkung der kürzerwelligen Strahlengebiete bis zu 270 $\mu\mu$ und bis hinab zu 180 $\mu\mu$. Daß die Ausbeuten in dem letzteren kürzerwelligen Strahlengebiete nicht sinken, läßt darauf schließen, daß die sonst beobachtete rückwertige

Reaktion, d. h. die Depolymerisation eines der entstandenen Dimeren nur im geringen Maße erfolgt sein kann.

Die vier Photodimeren des *p*'-Methylchalkons sind in chemischer und optischer Hinsicht ganz ähnlich den drei Photodimeren des nichtmethylierten Chalkons. Sie sind indifferent gegen Brom und Permanganat, also gesättigt. Die in Fig. 2 wiedergegebenen Absorptionskurven von B, C und D sind untereinander identisch; die von A hat zwar denselben Verlauf, ist aber durchschnittlich um 50 Schwingungseinheiten nach dem

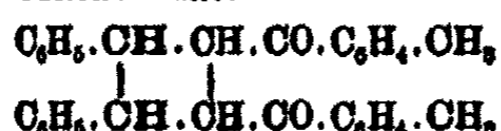


kürzerwelligen U.V.-Gebiet gerückt. Ein Vergleich mit der Kurve des Monomeren ergibt, daß diese ebenfalls ähnlich verläuft, aber beispielsweise bei 10 mm einer *n*/1000-Lösung um 525 und 575 Schwingungseinheiten weiter nach dem Rot gelegen ist.

Auch in diesem Falle ist die Absorption des *p*'-Methyl-dihydrochalkons gemessen. Seine Kurve ist gegenüber der

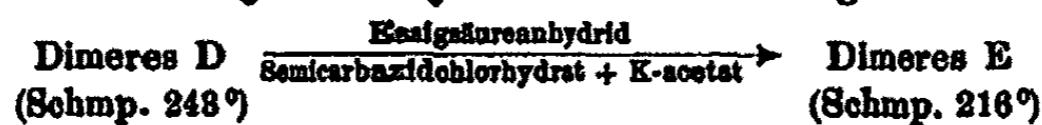
Kurve des Monomeren noch weiter (bei 10 mm einer $n/1000$ -Lösung um 800 Schwingungseinheiten) nach dem U.V. verschoben, so daß also auch in diesem Falle die Absorption aller vier Dimeren zwischen den Kurven des Monomeren und seiner Dihydroverbindung liegt. Die Kurventafel, Fig. 2, ist ein wahres Abbild von der des Chalkons und seiner Derivate (Fig. 1).

Das Photodimere A (Schmp. 114°) liefert bei langsamer Destillation neben Spuren des Monomeren 10% Stilben, während aus dem Monomeren unter den gleichen Bedingungen und in der gleichen Zeit nur 2% Stilben erhalten wurden. Hieraus darf wieder geschlossen werden (vgl. S. 18), daß das Dimere A eine Truxinketonstruktur hat:



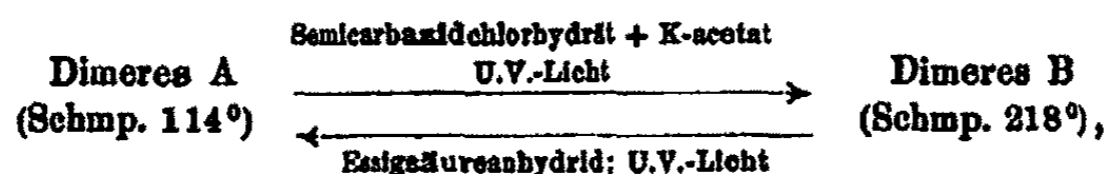
und daß es also ein vollkommenes Analogon des Bis-Chalkons (Schmp. 124°) ist.

Alle vier bisher beschriebenen Bis-*p'*-Methylchalkone liefern beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat keine Semicarbazone. Das Photodimere A wird aber unter diesen Bedingungen zu einem kleinen Betrage in das Bis-Chalkon B (Schmp. 218°) umgelagert, das Dimere D (Schmp. 248°) zu einem fünften Dimeren E (Schmp. 216°) isomerisiert, eine Reaktion, die auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu bewerkstelligen ist.

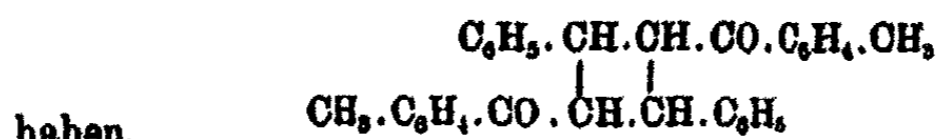


Das fünfte Dimere E (Schmp. 216°) unterscheidet sich von dem bei 218° schmelzenden Dimeren B sehr wesentlich durch das Verhalten gegen konz. Schwefelsäure. Das erstere bildet hiermit eine citronengelbe, das zweite hingegen eine carminrote Lösung. Diese Färbungen (Halochromien) sind auch charakteristisch für alle fünf Dimeren. Man kann sie hiernach in zwei Gruppen teilen, in die Gruppe I, die carminrot färbenden A und B, und in die Gruppe 2, die citronengelb färbenden C, D und E.

Da nun das Truxinketon A zu B, und letzteres umgekehrt zu A isomerisiert wird:



und da beide zu derselben Gruppe I (carminrot färbende) gehören, muß dem Dimeren B auch die Truxinketonstruktur zuerteilt werden. Die citronengelb färbenden Dimeren (Gruppe 2) dürften demnach die Truxillketonstruktur



haben.

p-Methylchalkon und sein Dimeres

Das dem eben beschriebenen p'-Methylchalkon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, isomere p-Methylchalkon, p-Toluydenacetophenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde in seiner von Weygand und Hennig¹⁾ als β -Modifikation bezeichneten Form (Schmp. 96,5°) einerseits in festem Zustand, andererseits in Lösungen mit Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt.

Versuchsreihe IV

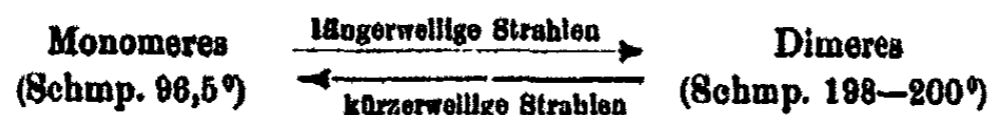
Die Versuche a—e sind sämtlich in Gegenwart von Luft ausgeführt. Als Rückstand der von dem Dimeren getrennten Belichtungsprodukte hinterblieb bei allen Versuchen ein braunes Harz neben monomerem Keton. Lichtfilter: Quarzglas, Uviolglas und Glas, vgl. S. 11.

Lichtquelle und Lichtfilter	Aggregatzustand	Belichtungs- und Sonnenscheindauer	Dimeres (Schmp. 198—200°) %
a) Sonne; Glas	fest	111 Tage (691 S ^b)	14
b) U.V.-Licht; Quarz	„	115 ^b	2
c) Sonne; Glas	Chloroformlsg.	44 Tage (321 S ^b)	—
d) U.V.-Licht; Glas	desgl.	380 ^b	—
e) U.V.-Licht; Uviolglas	Äthylalkohol	391 ^b	—

Nach Versuch a wird das feste p-Methylchalkon im Sonnenlicht durch Strahlen bis hinab zu 330 $\mu\mu$ zu einem einzigen Dimeren (Schmp. 198—200°) polymerisiert. Versuch b zeigt, daß die kürzerwelligen Strahlen bis hinab zu 180 $\mu\mu$ aus dem festen Monomeren zwar dasselbe Dimere, jedoch in weit ge-

¹⁾ Ber. 60, 2431 (1927).

ringerer Menge entstehen lassen. Hieraus folgt, daß die längerwelligen und die kürzerwelligen Strahlen sich einander entgegenwirken im Sinne des Schemas



Aus den Versuchen c, d und e erkennt man, daß die dem Sonnenlicht oder dem U.V.-Licht ausgesetzten Lösungen des p-Methylchalkons keinen dimeren Körper (Schmp. 198–200°) liefern. Das p-Methylchalkon verhält sich also wesentlich anders wie das isomere p'-Methylchalkon, aber ähnlich wie die beiden Zimtsäuren.¹⁾

Das Dimere (Schmp. 198–200°) ist wie seine fünf isomeren Bis-p'-Methylchalkone gesättigt. Es bildet wie diese auch kein Semicarbazon. Durch Bestrahlung an der Quarz-Quecksilberlampe werden seine farblosen Krystalle nur schwach gebräunt, während in seinen Lösungen schon nach 6 stündiger Belichtung eine Depolymerisation zu erkennen ist, eine Bestätigung für das obige Schema.

Das Oxim des monomeren p-Methylchalkons (Schmelzpunkt 184°) wird sowohl in fester Form als auch in Lösung durch Bestrahlung mit U.V.-Licht vorübergehend grünlichgelb, ein Anzeichen für eine Spaltung zum monomeren Keton.

Das p,p'-Dimethylchalkon

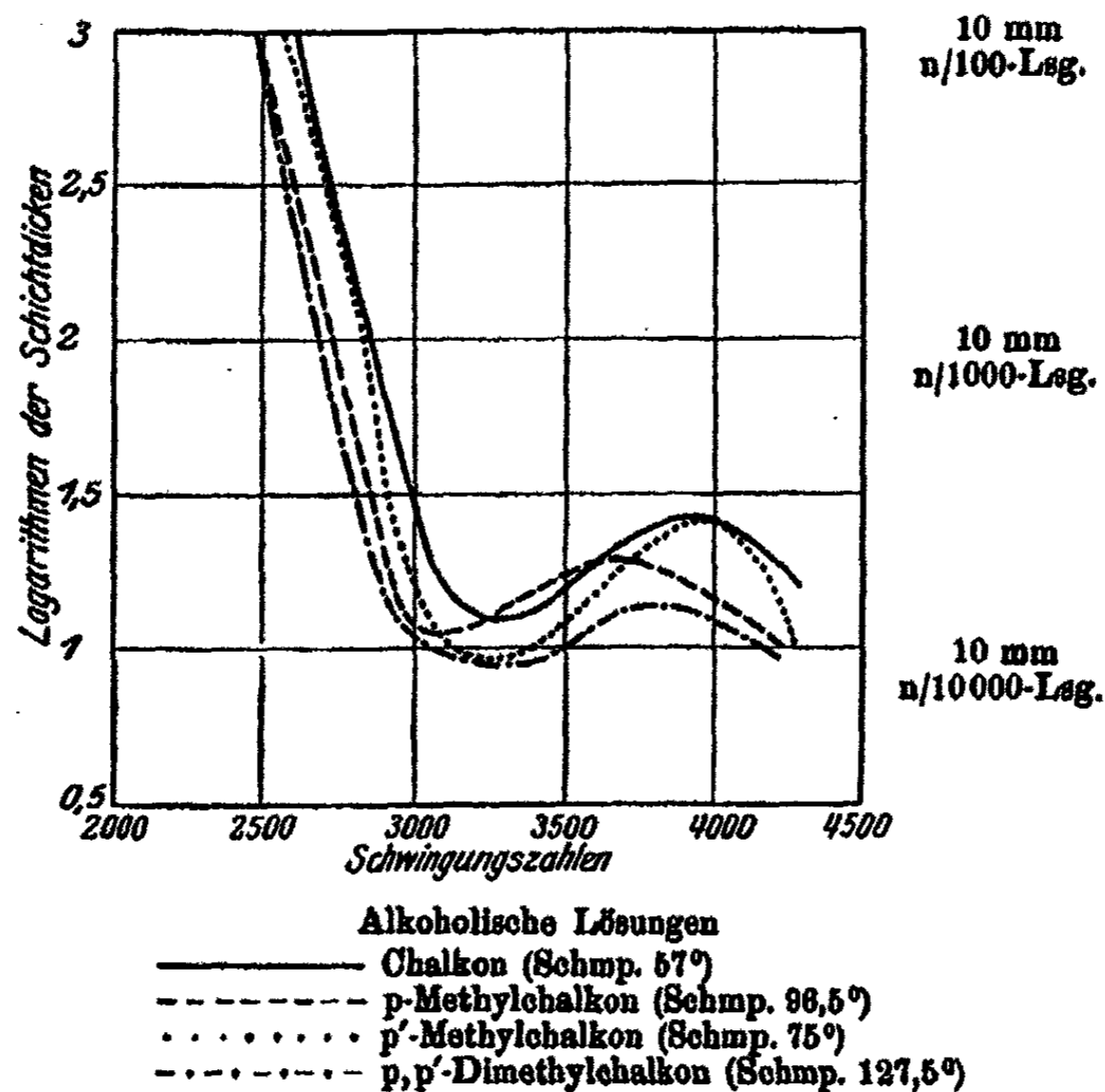
Das p,p'-Dimethylchalkon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, zeigt eine so große Neigung zur Verharzung, daß nach seiner Belichtung in festem oder gelöstem Zustand (Eisessiglösung) mit U.V.-Licht kein Polymeres aus dem Reaktionsprodukte isoliert werden konnte. Um zu ermitteln, ob diese Abweichung von den beiden eben beschriebenen, einfach methylierten Chalkonen etwa auf einer starken Verschiedenheit ihrer Lichtabsorption beruhen könnte, ist auch das Spektrum des p,p'-Dimethylchalkons aufgenommen worden.

Man ersieht aus Fig. 3, daß die Kurven des Chalkons, des p'-Methylchalkons, des p-Methylchalkons und des p,p'-Dimethylchalkons sehr ähnlich verlaufen, und daß die Kurven des p-Methyl- und des p,p'-Dimethylchalkons nur sehr wenig

¹⁾ Stobbe und Steinberger, Ber. 55, 2231 (1922).

nach dem Rot gerückt sind. Das abweichende photochemische Verhalten des *p,p'*-Dimethylchalkons kann also nicht auf eine veränderte Lichtabsorption zurückgeführt werden; hierfür sind sicher nur chemische Gründe maßgebend.

Fig. 8



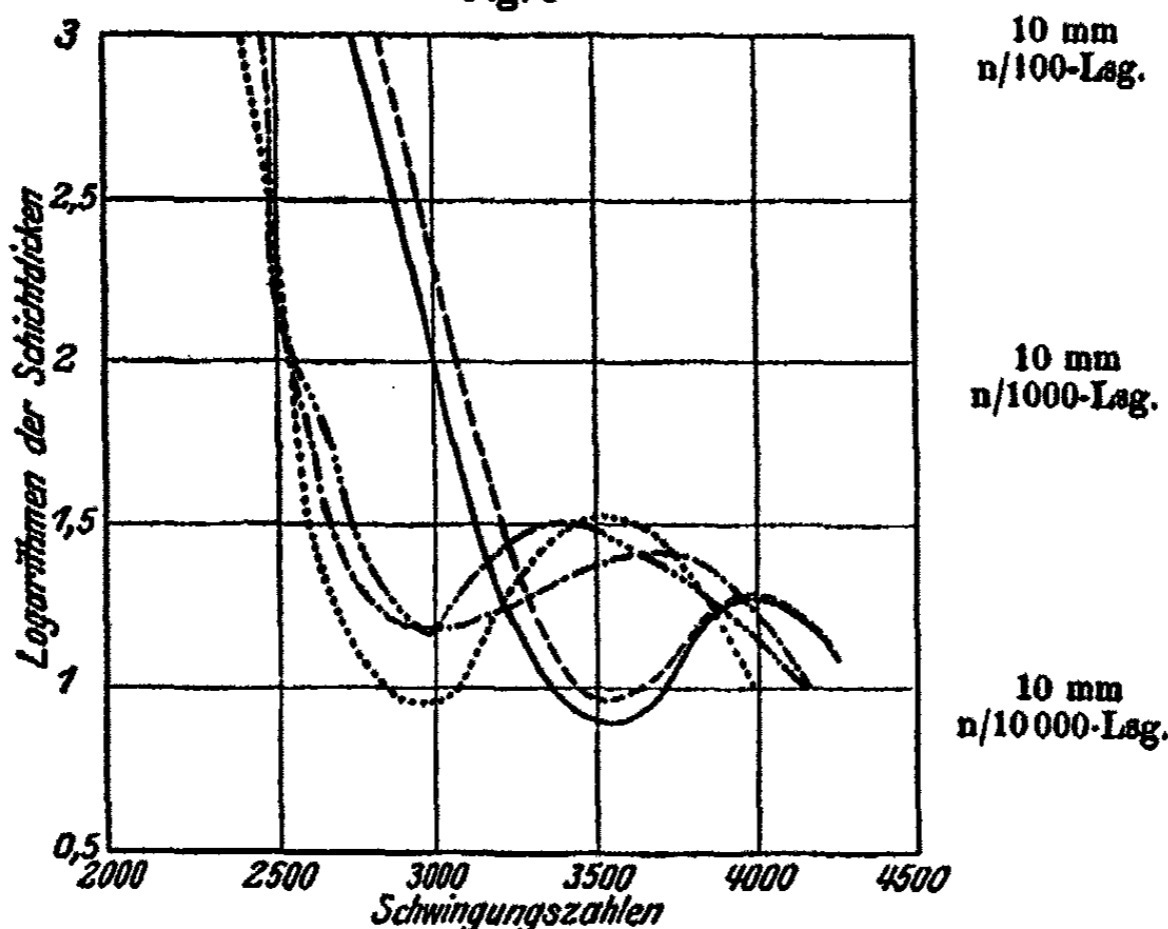
p-Methoxy-*p'*-Methylchalkon, *p,p'*-Dimethoxychalkon

Das bisher nicht bekannte und von uns durch Kondensation von Anisaldehyd mit *p*-Methylacetophenon hergestellte *p*-Methoxy-*p'*-Methylchalkon, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (Schmp. 94°), wird bei der Belichtung so stark verharzt, daß ein Dimeres meist nicht abzusondern war. Nur einmal ist es uns gelungen, bei der Insolation seiner alkoholischen Lösung im Glasgefäß eine in das Harz eingebettete, bei 208° schmelzende Substanz (wahrscheinlich ein Polymeres), zu isolieren. Die vorhandene Menge war aber leider für eine eingehendere Untersuchung unzureichend.

Noch ungünstiger ist das Verhalten des *p,p'*-Dimethoxychalkons, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ (Schmp. 101°), das bei der Belichtung seiner Lösungen und seiner Krystalle nur ein harziges Produkt lieferte.

Die Lichtabsorptionen der eben genannten monomeren Chalkone (vgl. Fig. 4) sind sehr ähnlich. Die Endabsorptionen bei höheren Schichtdicken sind gleich, ebenso die Maxima der selektiven Absorption.

Fig. 4



- Alkoholische Lösungen
- *p*-Methoxychalkon (Schmp. 76°)
 - *p*-Methoxy-*p'*-methylchalkon (Schmp. 94°)
 - *p,p'*-Dimethoxychalkon (Schmp. 101°)
 - α -Methyl-*p'*-methoxychalkon A (Schmp. 80°)
 - Iso- α -methyl-*p'*-methoxychalkon B (Schmp. $64,5^\circ$)

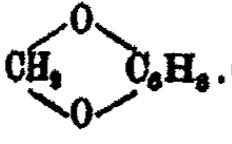
Nunmehr scheint es geboten, die bisher untersuchten 12 Chalkone hinsichtlich ihres photochemischen Verhaltens miteinander zu vergleichen (Tab. IV), dann aber auch eine Gegenüberstellung derselben Chalkone mit den analog konstituierten Zimtsäuren und anderen Arylidenessigsäuren (Tab. V) folgen zu lassen. Zu den 12 Chalkonen gehören zunächst die eben besprochenen sechs Chalkone (a—f), dann das *o*- und *p*-Methoxychalkon (g und h), das Methylen-3,4-dioxychalkon (i) und die drei isomeren Nitrochalkone (j, k und l).

Tabelle IV

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$	a) Chalkon (fest) ¹⁾	Bis-chalkone A und B	—
	desgl. (gelöst)	Bis-chalkon A; bei einem Versuch 1% B,	—
	desgl.	bei Gegenwart von Jod in Benzollsg. 7,5% C	—
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	b) p'-Methylchalkon ²⁾ (fest)	Bis-p'-Methylchalkone C und D	—
	desgl. (gelöst)	Bis-p'-Methylchalkone A und B	—
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$	c) p-Methylchalkon ³⁾ (fest)	Bis-p-Methylchalkon	—
	desgl. (gelöst)	—	—
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH : CH : CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	d) p,p'-Dimethylchalkon ⁴⁾ (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	—	A → B
$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	e) p-Methoxy-p'-methylchalkon ⁵⁾ (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	Spuren von Bis-p-Methoxy-p'-methylchalkon (?)	—
$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$	f) p,p'-Dimethoxychalkon ⁶⁾ (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	—	—
$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (2) (1)	g) o-Methoxychalkon ⁷⁾ (fest)	—	—
	desgl. (gelöst)	Spuren von Bis-o-Methoxychalkon (?)	—

¹⁾ Stobbe u. Hensel, Ber. 59, 2260 (1926); diese Abhandl. S. 10.²⁾ Diese Abhandl. S. 22.³⁾ Diese Abhandl. S. 26.⁴⁾ Diese Abhandl. S. 27.⁵⁾ Diese Abhandl. S. 28.⁶⁾ Diese Abhandl. S. 29.⁷⁾ Stobbe u. Hensel, a. a. O.

Tabelle IV (Fortsetzung)

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
⁽⁴⁾ CH ₃ O . C ₆ H ₄ . CH : CH . CO . C ₆ H ₅	^(I) h) p-Methoxychalkon ¹⁾ (fest) desgl. gelöst	Bis-p-Methoxychalkon A —	— —
 C ₆ H ₂ . CH : CH . CO . C ₆ H ₅	i) Methylene-3,4-dioxychalkon ²⁾ (fest) desgl. (gelöst)	— —	— —
⁽²⁾ O ₂ N . C ₆ H ₄ . CH : CH . CO . C ₆ H ₅	^(I) j) o-Nitrochalkon ³⁾ (fest) desgl. (gelöst)	Bis-o-Nitrochalkon —	— —
⁽⁸⁾ O ₂ N . C ₆ H ₄ . CH : CH . CO . C ₆ H ₅	^(I) k) m-Nitrochalkon ³⁾ (fest) desgl. (gelöst)	Bis-m-Nitrochalkon —	— —
⁽⁴⁾ O ₂ N . C ₆ H ₄ . CH : CH . CO . C ₆ H ₅	^(I) l) p-Nitrochalkon ³⁾ desgl. (gelöst)	Bis-p-Nitrochalkon —	— —

Aus dem Chalkon (a) entstehen je nach den Bedingungen drei Photodimere, aus dem p'-Methylchalkon (b) vier Photodimere, aus dem p-Methylchalkon (c) ein Photodimeres. Dagegen sind aus den Belichtungsprodukten des p,p'-Dimethylchalkons (d) und des p,p'-Dimethoxychalkons (f) keine Photodimere, aus dem p-Methoxy-p'-methylchalkon (e) nur Spuren eines solchen isoliert worden. — Das p-Methoxychalkon (h) bildet ein Photodimeres, das o-Methoxychalkon (g) nur Spuren einer Bis-Verbindung. Photoisomerisierung ist nur bei dem nicht polymerisierbaren p,p'-Dimethylchalkon (d) beobachtet worden.

Das Methylene-3,4-dioxychalkon (i) bleibt in fester Form in dem Strahlengebiet bis hinab zu 180 $\mu\mu$, abgesehen von einer minimalen Verharzung, unverändert. Ebenso lichtbeständig ist es in seiner jodhaltigen Benzollösung⁴⁾, wird aber in Chloro-

¹⁾ Stobbe u. Hensel, Ber. 59, 2254 (1926).

²⁾ Stobbe u. Wilson, Journ. Chem. Soc. 97, 1724 (1910); Bretschneider, Diss. Leipzig 1928.

³⁾ Bretschneider, a. a. O.

⁴⁾ Stobbe u. Wilson, Journ. Chem. Soc. 97, 1724 (1910).

formlösung nach unseren eigenen Versuchen bei Gegenwart von Luft stark verharzt. Dieses Chalkon wird also durch Licht weder isomerisiert noch polymerisiert. Die drei isomeren Nitrochalkone (j, k, l)¹⁾ sind wie das p-Methoxychalkon (h) in fester Form photopolymerisierbar, nicht aber in Lösungen.

Man kann hieraus die Gesetzmäßigkeit ableiten, daß das unsubstituierte Chalkon und alle anderen monosubstituierten Chalkone mit je einem p- oder p'-Substituenten (Methyl- oder Methoxygruppe) zur Photopolymerisation neigen, daß hingegen die disubstituierten Chalkone mit einem p- und einem p'-Substituenten der Photopolymerisation widerstehen.

Die Gegenüberstellung des photochemischen Verhaltens der Chalkone Ar.CH:CH.CO.Ar mit den analog konstituierten Aryliden-essigsäuren Ar.CH:CH.COOH geschieht derart, daß in dem Abschnitt I der folgenden Tabelle V die Photopolymerisierbarkeit der kristallinen festen Substanzen, in dem Abschnitt II die Photopolymerisierbarkeit der gelösten Stoffe durch ein + -Zeichen, die Nichtpolymerisierbarkeit durch ein - Zeichen angedeutet wird. In der ersten Spalte der beiden Abschnitte sind der Kürze wegen nur die Kernsubstituenten der beiden Verbindungstypen angeführt.

Tabelle V

I. Abschnitt: Polymerisierbarkeit der festen Substanzen

Kernsubstituenten	Aryliden-essigsäuren, Ar.CH:CH.COOH	Aryliden-acetophenon $\text{Ar.CH:CH.CO.C}_6\text{H}_5$
unsubstituiert . . .	+	+
o-Methoxy- . . .	+	-
p-Methoxy- . . .	-	+
Piperonyliden- . . .	-	-
o, m, p-Nitro- . . .	-	+

II. Abschnitt: Polymerisierbarkeit der gelösten Substanzen

unsubstituiert . . .	-	+
o-Methoxy- . . .	-	?
p-Methoxy- . . .	-	-
Piperonyliden- . . .	-	-
o, m, p-Nitro- . . .	-	-

¹⁾ Bretschneider, Diss. Leipzig 1928.

Aus dem Abschnitt I folgt, daß die unsubstituierten Verbindungen (die Zimtsäuren und das Chalkon) polymerisierbar sind, daß dagegen die Piperonylidenverbindungen (Piperonylidenessigsäure und Piperonylidenacetophenon) lichtbeständig sind. Wenn hier also eine Parallelität der analog konstituierten Verbindungen besteht, so tritt uns bei den isomeren Methoxyderivaten zunächst ein großer Unterschied hinsichtlich der Stellung der Substituenten entgegen; während die o-Methoxyzimtsäure polymerisierbar, das o-Methoxychalkon unpolymerisierbar ist, zeigt die p-Methoxyzimtsäure im Gegensatz zu dem leicht polymerisierbaren p-Methoxychalkon keine Neigung zur Polymerisation. — Für die isomeren Nitroverbindungen ergibt sich eine Nichtpolymerisierbarkeit der Nitrozimtsäuren gegenüber der Polymerisierbarkeit der Nitrochalkone. Man erkennt hieraus, daß zwischen der Lichtempfindlichkeit und der Konstitution der korrespondierenden Verbindungen keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten aufzufinden sind.

Die Betrachtung des Abschnittes II lehrt, daß die gelösten Stoffe eine ausgesprochene Abneigung gegen die Polymerisation erkennen lassen. Von allen 14 Stoffen ist nur ein einziger, das unsubstituierte Chalkon, in Lösung polymerisiert worden.

Chalkone mit substituiertem Äthylenradikal,
 α -Methyl-p'-Methoxychalkon usw.

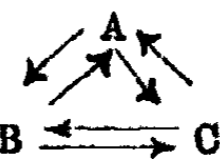

Von diesen Chalkontypen sind bisher die in der Tab. VI genannten zehn Chalkone (a—j) photochemisch untersucht worden. Neun haben eine Methyl-, Phenyl-, Acetyl- oder Carboxäthylgruppe in der α -Stellung $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{R}) \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$. Nur in dem Dypnon ist das Methyl- in β -Stellung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Tabelle VI

Monomere	Photo-Dimere	Photo-Isomere
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	—	A \rightarrow B
a) α -Methyl-p'-methoxychalkon ¹⁾ (fest) desgl. (gelöst)	—	A \rightarrow B

¹⁾ Diese Abhandl. S. 34 ff.

Tabelle VI (Fortsetzung)

Monomere		Photo-Dimere	Photo-Isomere
$C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$	b) α -Phenyl-chalkon ¹⁾	—	A \rightleftharpoons B
$(3,4) \quad (I)$ $(CH_2 \cdot O)_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$	c) α -Phenyl-methylen-3,4-dioxychalkon ²⁾	—	A \rightleftharpoons B
$(2) \quad (I)$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$	d) α -Phenyl-o-nitro-chalkon ³⁾	—	A \rightleftharpoons B
$(8) \quad (I)$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$	e) α -Phenyl-m-nitro-chalkon ³⁾	—	
$(4) \quad (I)$ $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$	f) α -Phenyl-p-nitro-chalkon ³⁾	—	
$C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$	g) α -Acetyl-chalkon ⁴⁾ (Benzalbenzoyl-aceton)	—	—
$C_6H_5 \cdot CH : C(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$	h) α -Carbox-ethyl-chalkon ⁴⁾ (Benzal-benzoyl-essigester)	—	—
$H_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$	i) α -Carbox-ethyl-p-methoxy-chalkon ⁴⁾	—	—
$C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$	j) β -Methyl-chalkon ⁵⁾ (Dypnon)	—	—

Das zuerst von Weygand und Bischoff⁶⁾ hergestellte α -Methyl-p'-methoxychalkon (a), $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$

¹⁾ Stobbe u. Niedenzu, Ber. 34, 8897 (1901).

²⁾ Stobbe u. Wilson, Ann. Chem. 374, 239 ff. (1910).

³⁾ Walther, Diss. Leipzig 1924.

⁴⁾ Abel, Diss. Leipzig 1924.

⁵⁾ Diese Abhandl. S. 58.

⁶⁾ Diss. Leipzig 1928, S. 74. Herr Dr. Weygand war so freundlich, uns ein bei etwa 80° schmelzendes Präparat zu überlassen. Wir danken ihm auch an dieser Stelle bestens dafür.

(Schmp. etwa 80°), liefert im Gegensatz zu seinem strukturisomeren *p*-Methoxy-*p'*-methylchalon, $\text{H}_3\text{C.O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CH.CO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (Tab. IV, e), bei der Belichtung seiner Krystalle und seiner alkoholischen Lösungen ein bei $64,5^{\circ}$ schmelzendes, prächtig krystallisierendes Isomeres. Die beiden Isomeren, das in Alkohol leichter lösliche, grünlichgelbe, niedriger schmelzende A und das in Alkohol schwerer lösliche, farblose B addieren Brom mit nahezu gleicher Geschwindigkeit und werden auch durch Kaliumpermanganat gleich schnell oxydiert. Ihre Lichtabsorptionen sind sehr ähnlich. Die Kurven (vgl. Fig. 4) laufen parallel. Das höher schmelzende ist, wie zu erwarten war, lichtdurchlässiger als das niedrig schmelzende.

Wir haben hier den Fall einer Photoisomerisierung. Der Grund dieser sehr bemerkenswerten Erscheinung liegt darin, daß die in dieser Abhandlung beschriebenen, meist photopolymerisierbaren Chalkone unsubstituierte Äthylenradikale $-\text{CH}:\text{CH}-$ haben, das α -Methyl-*p'*-methoxy-chalon dagegen ein α -methyliertes Äthylenradikal $-\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)-$ besitzt. Das Methyl verhindert also die Polymerisation des substituierten Chalkons. Diese Ansicht wird stark gestützt durch die Tatsache, daß sämtliche bisher untersuchten α -phenylierten Chalkone $\text{Ar}.\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}.\text{Ar}$, die Aryliden-benzal-desoxybenzoine (b, c, d, e, f), bei der Belichtung auch nur isomerisiert werden, und daß die vier zuletzt genannten Chalkone, das α -Acetylchalon (g), das α -Carboxäthylchalon (h), das α -Carboxäthyl-*p*-methoxychalon (i) und das β -Methylchalon (Dypnon) (j) weder eine Neigung zur Photopolymerisation, noch auch zur Photoisomerisierung haben.

Eine Gegenüberstellung der 10 substituierten Chalkone $\text{Ar}.\text{CH}:\text{C}(\text{R}).\text{CO}.\text{Ar}$ bzw. $\text{Ar}.\text{C}(\text{R}):\text{CH}.\text{CO}.\text{Ar}$ mit den korrespondierenden Arylidenessigsäuren $\text{Ar}.\text{CH}:\text{C}(\text{R}).\text{COOH}$ bzw. $\text{Ar}.\text{C}(\text{R}):\text{CH}.\text{COOH}$ lehrt, daß bei zwölf der bisher untersuchten 15 Säuren und Säurederivaten zwar auch eine Behinderung der Photopolymerisation durch die α - oder β -Substituenten vorhanden ist, daß aber die übrigen drei, die β -Methylzimsäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{COOH}$, der Anisal-acetessigester, $\text{CH}_3.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{C}(\text{CO}.\text{CH}_3).\text{COOC}_2\text{H}_5$, und der *o*-Methoxycyanessigester, $\text{CH}_3.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{C}(\text{CN}).\text{COOC}_2\text{H}_5$, zu Dimeren photopolymerisiert worden sind.

Die Behinderung der Polymerisation durch α - oder β -Substituenten scheint also bei den Arylidenessigsäuren und deren Ester nicht so stark zu sein wie bei den Chalkonen.

Beschreibung der Versuche

Monomeres Chalkon (Benzalacetophenon), $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$

Darstellung nach v. Kostanecki und Rossbach¹⁾ mit der Abänderung, daß als Lösungsmittel nur der vierte Teil der angegebenen Menge Äthylalkohol verwendet wird. Vorteilhaft ist es auch hier, die später für die Synthese des p'-Methylchalkons beschriebenen Bedingungen zu berücksichtigen. — Das Chalkon ist mit Wasserdämpfen mäßig flüchtig.

Trockene Destillation des Chalkons (Schmp. 57°) unter Atmosphärendruck. Nach Claisen und Claparède²⁾ siedet das Chalkon bei raschem Erhitzen fast ohne Zersetzung bei 345—348°. Bei einem Vergleichsversuch wurden 4 g Chalkon in 10 Minuten destilliert. Die Hauptmenge des zwischen 310° und 348° übergehenden Destillates erstarrte sogleich in der Vorlage. Beim Erkalten seiner heißen alkoholischen Lösung fielen die rhombischen Krystalle des Chalkons (Schmp. 57°) nieder. Der Verdampfungsrückstand des Filtrates bestand aus 0,25 g eines braunen, in Äther leicht löslichen Harzes.

Langsame Destillation. 5 g Chalkon im Verlauf von 2 Stunden überdestilliert. Das Kölbchen stand in einem mit Faserasbest ausgekleideten Porzellantiegel. Gewinnung von drei Fraktionen:

1. Fraktion, Sdp. 140—180°: 0,7 g hellgelbes, sauer reagierendes Öl, dem durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung wenig Benzoesäure entzogen werden konnte. Das ungelöst gebliebene neutrale, schwach gelbbraune Öl lieferte auf Zusatz von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung neben einem braunen Harz die farblosen, bei 246°

¹⁾ Ber. 29, 1488 (1906).

²⁾ Ber. 14, 2464 (1881).

schmelzenden Krystalle des Diamids der Hydrazodicarbonsäure¹⁾, $\text{NH}_2\text{CO.NH.NH.CO.NH}_2$. Ein Semicarbazon wurde nicht aufgefunden.

2. Fraktion, Sdp. 180—315°: Feste, in hellbraunem Harz eingebettete Krystallmasse. Das Harz konnte teilweise durch Abpressen auf gehärtetem Filtrierpapier von den Krystallen getrennt werden. Die hinterbliebene Krystallmasse wurde mit Sodalösung und Äther ausgeschüttelt. Gewinnung von 0,6 g Benzoesäure [Mischschmelzprobe mit reiner Benzoesäure (Schmp. 121°), Sublimation], 0,4 g Stilben [Mischschmelzprobe mit reinem Stilben (Schmp. 124°), starke Fluoreszenz an der Quarz-Quecksilber-Analysenlampe] und 1,65 g hellbraunes Harz.

3. Fraktion, Sdp. 285—305°: Rotbraune, harzige Masse mit saurer Reaktion. Aufarbeitung wie unter 1 und 2. Gewinnung von wenig Benzoesäure. Der aus dem Ätherauszug erhaltenen rotbraunen Masse konnten durch Wasserdampfdestillation Spuren von Stilben entzogen werden. Im Destillierkolben hinterblieb das nichtflüchtige Harz, 0,25 g.

4. Kolbenrückstand: Er bestand aus 1,2 g ätherunlöslichen, glänzenden Kohlefitterchen und aus 0,2 g einer ätherlöslichen, spröden, braunen, glasigen Masse.

Während also das Chalkon bei schneller Destillation fast unzersetzt übergeht, wird es bei langsamem Erhitzen vollständig zersetzt. Bemerkenswert ist die Bildung von 8% Stilben. Das Chalkon verhält sich also hierbei wie das p-Methoxychalkon, das nach Stobbe und Hensel²⁾ bei langsamer Destillation 6,2% Di-p-methoxystilben, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CH.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$, liefert.

Reaktionen des monomeren Chalkons mit Hydroxylamin in alkalisch-alkoholischer Lösung. Nach Claus³⁾ entstehen bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Chalkon in alkalisch-alkoholischer Lösung drei Substanzen: 1. Das Oxim $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$ (Schmp. 78°) und zwei isomere Hydroxylamin-Oxime: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (Schmp. 150° und

¹⁾ Thiele, Ann. Chem. 270, 44 (1892); Rupe u. Hinterlach, Ber. 40, 4765 (1907).

²⁾ Ber. 59, 2258 (1926).

³⁾ Dies. Journ. [2] 54, 405 (1896).

215°), die durch Benzol zu trennen sind. Das hochschmelzende ist das schwerer lösliche. Claus und Bernardi¹⁾ fanden dagegen, daß aus Hydroxylamin und Chalkon beim Kochen in alkalisch-alkoholischer Lösung kein Oxim (Schmp. 73°) entsteht, wohl aber zwei isomere Hydroxylamin-Oxime: $C_{15}H_{10}O_2N_2$ [Schmp. 148° und 214° (218°)], von denen, im Gegensatz zu Claus, das niedrighschmelzende in Benzol unlöslich, das hochschmelzende dagegen in Benzol leicht löslich sein soll. Henrich²⁾ erhielt beim Kochen der alkalisch-alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Chalkon nur das Anti-Chalkon-Oxim: $C_{15}H_{13}ON$ (Schmp. 75°).

Wir arbeiteten, um das Anti-Chalkon-Oxim zu gewinnen, nach den Angaben von Henrich: 5 g Chalkon, in 15 ccm Alkohol mit einer Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 g Ätzkali in 50 ccm Alkohol versetzt. Bei der langsamen Zugabe des Ätzkalis färbte sich die Lösung hellbraun, während allmählich ein farbloser Niederschlag entstand. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde vom Niederschlag abfiltriert. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte er 1,2 g farblose, durchsichtige, kettenförmig zusammenhängende Krystallblättchen des Anti-Chalkon-Oxims (Schmp. 75°) (Kantenlänge der Krystalle bis $\frac{1}{2}$ cm). Henrich hat farblose Nadeln erhalten. Die durch Abdestillieren des Alkohols eingeeengte und in Wasser gegossene Mutterlauge des Reaktionsgemisches gab nach dem Ausziehen mit Äther und nach Abdampfen des letzteren eine schwach rotbraune Krystallmasse, aus deren alkoholischer Lösung zwei Krystallfraktionen erhalten wurden. 1. 0,25 g farblose Nadeln des Clausschen Chalkon-Hydroxylamin-Oxims (Schmp. 215°) (aus absol. Alkohol). 2. 1 g farblose Nadeln (Schmp. 185°) (aus absol. Alkohol), vermutlich eine Mischung der beiden oben genannten Chalkon-Hydroxylamin-Oxime von Claus. Bei diesem Versuch entstanden also außer einem braunen Harz ungefähr gleiche Mengen des einfachen Oxims und der Hydroxylamin-Oxime.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 41, 144 (1911).

²⁾ Ann. Chem. 351, 179 (1907).

Das Dihydrochalkon (Benzylacetophenon),
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

Darstellung nach Harries und Hübner.¹⁾ Farblose Nadeln (Schmp. 70°) (nach Claisen und Feyerabend²⁾ Schmp. 72—73°. Das zwischen Uviolglasplättchen gepreßte Dihydrochalkon bleibt nach vierstündiger Bestrahlung an der Quarz-Quecksilberlampe unverändert farblos. (Vgl. hierzu die parallel ausgeführten Versuche mit dem p'-Methyldihydrochalkon und dem p-Methoxydihydrochalkon.)

Versuche zur Polymerisation des Chalkons
mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure

Nach Wieland entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf das Chalkon in geringer Menge ein dimeres Keton (Schmp. 134°). Zwecks seiner Gewinnung verfahren wir zunächst nach den Angaben des Verfassers³⁾, später unter mehrfach abgeänderten Bedingungen.

A. Im diffusen Tageslicht oder im Dunkeln. 1. Das mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure (in 2 ccm Essigsäureanhydrid) vermischte Chalkon schied nach 24 stündigem Stehen beim Eingießen in kaltes Wasser ein gelbes Öl aus, das bald zu einem festen Krystallkuchen erstarrte. Aus Alkohol fraktioniert umkrystallisiert, wurde nur das unveränderte Chalkon (Schmp. 57°), neben Spuren von Harz gewonnen. Die zur Abscheidung des Öles verwandte Flüssigkeit zeigte eine grünblaue Fluorescenz.

2. Bei mehrfach wiederholten Versuchen blieb das Gemisch von 5 g Chalkon, 6 ccm Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure 2 oder 3 Tage stehen. Das Resultat war das gleiche wie unter 1.

3. Das Gemisch (wie bei Versuch 2) 3 Monate im Dunkeln. Kein Dimeres (Schmp. 134°) isoliert.

B. Im Sonnenlicht. Um zu prüfen, ob die vorstehenden Gemische im Sonnenlicht das Wielandsche Dimere liefern

¹⁾ Ann. Chem. 296, 305 u. 325 (1897).

²⁾ Ber. 38, 698 (1905).

³⁾ Ber. 37, 1147 (1904).

würden, bestrahlten wir Lösungen des Chalkons in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure.

5 g Chalkon in 5 ccm Essigsäureanhydrid mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure (in 1 ccm Essigsäureanhydrid) in Uviolglasröhren und im Glasrohr mit und ohne Chininsulfatfilter drei Monate — vom 21. Juli bis zum 21. Oktober 1926 — dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die dunkelbraun gewordenen Lösungen schieden beim Eingießen in Wasser teerige Massen aus, die beim langsamen Verdampfen ihrer alkoholischen Lösung neben geringen Mengen unveränderten Ketons nur tiefbraun bis grünschwärze Harze abschieden. Während bei den Dunkelversuchen nur wenig hellbraunes Harz entstand, führten die Belichtungen zur fast vollständigen Verharzung des Chalkons. Die vom Teer abgesonderte wäßrige Flüssigkeit zeigte auch hier eine grünblaue Fluorescenz.

Bis-Chalkon A (Schmp. 124°)

Darstellung durch Belichten des festen und gelösten monomeren Chalkons an der Sonne und an der Quarz-Quecksilberlampe siehe S. 12 ff. Die Isolierung des Dimeren A erfolgt durch Extraktion des Belichtungsproduktes mit Äther. Hierbei gehen das Monomere und das Harz leicht in Lösung, während das in Äther schwer lösliche Dimere A ungelöst bleibt. Die Trennung des Dimeren A vom Dimeren B geschieht am besten durch oftmaliges Ausziehen mit heißem absoluten Alkohol. Das schwerer lösliche Dimere B bleibt auf dem Filter zurück, das Dimere A geht in Lösung. Eine ziemlich vollkommene Trennung des Dimeren A vom Dimeren B erreicht man ferner auch durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Das Dimere A (Schmp. 124°) krystallisiert aus Alkohol und aus Eisessig in farblosen Prismen. Leicht löslich in kaltem Chloroform.

3,961 mg gaben 12,588 mg CO₂ und 2,013 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₅ H ₁₂ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,50	86,70 %
H	5,81	5,89 „

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung vgl. Stobbe und Hensel.¹⁾ Im Gegensatz zum monomeren Chalkon ist das Bis-Chalkon A mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

¹⁾ Ber. 59, 2265 (1926).

Dioxim: 1,3 g Bis-Chalkon A, 1,2 g Bariumcarbonat, 0,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 50 ccm wäßriger Alkohol 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Filtrieren der kochenden Lösung fallen beim Abkühlen die farblosen Krystalle des Dioxims aus (Schmp. 227°) (aus absol. Alkohol). Ausbeute: 15,4 %.

4,650 mg gaben 0,251 ccm N bei 18° und 739 mm.¹⁾

Berechnet für $(C_{10}H_{10}ON)_2$:	Gefunden:
N 6,28	6,16 %

Bis-Chalkon-disemicarbazon: Heiße Lösungen von 0,42 g Bis-Chalkon A in 100 ccm Alkohol, 0,45 g Semicarbazidchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 0,4 g Kaliumacetat in 10 ccm Alkohol wurden zusammengegeben und 114 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Der nach dieser Zeit gebildete und mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag enthielt das Bis-Chalkon-disemicarbazon in fast quantitativer Ausbeute. Farblose Nadeln, Schmp. 235—237° (aus absol. Alkohol).

3,48 mg gaben 0,498 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $(C_{10}H_{10}ON)_2$:	Gefunden:
N 16,44	15,85 %

Abdampfrückstand: Wenig braunes Harz.

Oxydationen. A. Mit Salpetersäure: 0,5 g Bis-Chalkon A mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) 2 Stunden erhitzt. Die in Wasser gegossene Reaktionsmasse scheidet ein Öl aus, das beim Erkalten von Krystallen durchzogen wird. Es wird in Alkohol gelöst und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung liefert nach dem Ansäuern 0,3 g Benzoesäure. Die abgedampfte alkoholische Mutterlange enthält neben braunen Harzmassen noch 0,5 g unverändertes Bis-Chalkon A.

B. In Eisessiglösung mit Perhydrol. 0,4 g Dimeres in 20 ccm Eisessig mit 2 g Perhydrol erhitzt. Beim lebhaft einsetzenden Sieden färbt sich die Lösung hellgelb. Sie bleibt ohne weitere Wärmezufuhr noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden. Nach anschließendem $2\frac{1}{2}$ stündigem Kochen unter Rückfluß wird die

¹⁾ Herr Privatdozent Dr. Flaschenträger war so gütig, diese und einige der folgenden Mikroanalysen im hiesigen physiologischen Institut ausführen zu lassen. Wir wollen nicht verfehlen, ihm auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank hierfür auszusprechen.

nunmehr hellbraun gewordene Lösung in Wasser gegossen. Hierbei scheiden sich feine Krystalle aus, die durch anhaftendes Harz klebrig sind. Aus Alkohol umkrystallisiert, wird unverändertes Bis-Chalkon A zurückgewonnen. Die eingedampfte alkoholische Mutterlauge hinterläßt Spuren eines bräunlichen Harzes.

C. Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung: Zu einer Acetonlösung (40 ccm Aceton) von 0,9 g Bis-Chalkon wird langsam bei Zimmertemperatur (18°) eine nach Glücksmann hergestellte alkalische Permanganatlösung (3,2 g Kaliumpermanganat und 1,2 g Kaliumhydrat in 100 ccm Wasser) zuge-tröpfelt. Jeder Tropfen wird sofort entfärbt unter Ausscheidung von Braunstein. Während aber das Aceton angegriffen wird, bleibt das Bis-Chalkon unverändert. Es krystallisiert beim Einengen der Lösung aus und wird durch Behandeln mit schwefliger Säure und anschließendem Lösen in Alkohol vom Braunstein getrennt.

Verhalten beim Erhitzen: Ein weites Schmelzröhrchen wird etwa 1 cm hoch mit dimerem Chalkon A beschickt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200—220° erhitzt. Aus der beim Abkühlen erstarrten bräunlichen Masse werden durch Ausziehen mit Äther Spuren von unverändertem Dimeren A isoliert. Abdampf-rückstand: Hellbraunes Harz.

Trockene Destillation: a) 2 g Bis-Chalkon A in 5 Min. destilliert. Bei 330° Bildung weißer Dämpfe. Zwischen 332° und 355° geht ein gelbbraunes, schwach saures Öl (0,18 g) über, das beim Abkühlen erstarrt. Es wird mit Sodalösung ausgeschüttelt. Aus dem alkalischen Auszug beim Ansäuern Spuren von Benzoesäure (Sublimation). Die mit Sodalösung ausgezogene harzige Masse auf gehärtetem Filtrierpapier mit Äther abgedeckt. Gewinnung von fast farblosen Krystallen, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol 4% Stilben liefern (Mischschmelzprobe und violette Fluorescenz). Aus den mit dem Harz durchtränkten Filtrierpapierstückchen geht bei der Wasserdampfdestillation monomeres Chalkon (Halochromie mit konz. Schwefelsäure) neben Spuren von Stilben über.

b) 1 g Bis-Chalkon im Verlauf einer Stunde destilliert bei gewöhnlichem Druck. Gewinnung von zwei Fraktionen:

1. Fraktion, 194—200°: Öliges, bräunliches Destillat, das beim Erkalten erstarrt. Es reagiert sauer. Mit Sodalösung behandelt. Hauptanteil: Benzoesäure. Der in Sodalösung unlösliche Anteil enthält Spuren von Stilben, die durch Auskristallisieren aus alkoholischer Lösung gewonnen werden. Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung: braunes Harz.

2. Fraktion, 295—310°: 0,32 g gelbes, öliges Destillat, das beim Erkalten erstarrt. Aufarbeitung wie unter 1. Gewinnung von Stilben etwa 20% (Hauptanteil), Spuren von Benzoesäure und Harz. — Destillationsrückstand: 0,1 g glänzende Kohlefitterchen, die mit Äther extrahiert werden. Der Ätherauszug hinterläßt eine rote glasige Masse.

Photochemisches Verhalten

I. Sonnenlicht (vom 9. März bis zum 24. Mai 1927)

A. In fester Form (wäßrige Suspension unter Zusatz von Quecksilberchloridlösung): 0,3 g Bis-Chalkon A in 50 ccm Wasser und 10 ccm Quecksilberchloridlösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei Gegenwart von Luft 77 Tage belichtet. Die nach dieser Zeit wenig gebräunten Krystalle enthalten außer Spuren ätherlöslichen Harzes nur unverändertes Bis-Chalkon.

B. In Lösung. 0,3 g Bis-Chalkon A in 50 ccm Chloroform 77 Tage im Glasrohr belichtet. Starke Braunfärbung der Lösung. Belichtungsprodukte: 50% unverändertes Bis-Chalkon und 50% braunes Harz. Ein Parallelversuch mit einer Spur Jod als Zusatz zur Chloroformlösung führte zum gleichen Resultat.

II. Quarz-Quecksilberlampe. A. In fester Form: 0,2 g gepulvertes Bis-Chalkon A in einer offenen Glasschale 214 Stunden belichtet. Schwache Bräunung der Krystalle, aus denen mittels Äther Spuren von braunem Harz extrahiert werden.

B. In Lösungen: 0,2 g Bis-Chalkon A in 10 ccm Chloroform 214 Stunden im Quarzrohr belichtet. Fast vollkommene Verharzung. Der Abdampfrückstand enthält nur Spuren von unverändertem Bis-Chalkon neben braunem Harz.

Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und Trichloressigsäure: Das Dimere A (0,01 g) wird auf Zusatz von 6 Tropfen konz. Schwefelsäure momentan citronengelb,

nach einigen Sekunden hellorange; es bildet nach eintägigem Stehen eine braune Lösung einer wasserlöslichen Sulfonsäure.

0,01 g Bis-Chalkon A werden nach Zusatz von 6 Tropfen einer 50 prozent. Trichloressigsäure-Eisessiglösung teils farblos gelöst, teils farblos suspendiert. Nach einem Tag ist die Suspension schwach gelbstichig. Auf Zusatz von Wasser werden gelbliche Krystalle ausgefällt.

Isomerisationsversuche: a) 0,1 g Dimeres A wird $2\frac{1}{2}$ Stunden in 10 ccm 10 prozent. alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt. Reaktionsprodukt: Rotbraunes Harz. — b) Eine Lösung von 0,1 g Dimerem A in 10 ccm Pyridin 4 Stunden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung milchig getrübt. Verdünnte Schwefelsäure fällt daraus das unveränderte Dimere A aus. — c) Eine Lösung von 0,1 g Dimerem A in 10 ccm Eisessig 5 Stunden erhitzt. Dimeres A unverändert. — d) 0,2 g Dimeres A wird mit 0,5 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid $4\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. 0,15 g unverändertes Dimeres A und 0,05 g hellbraunes Harz. Weder in saurer noch in alkalischer Lösung ist also eine Isomerisierung des Dimeren A zu beobachten.

Bis-Chalkon B (Schmp. 225—226°)

Gewinnung durch Belichten des festen und suspendierten Chalkons vgl. S. 12 ff. Die Trennung des Bis-Chalkons A vom Monomeren und vom Harz erfolgt nach den Angaben S. 40. Farblose Nadeln; Schmp. 225—226° (aus absol. Alkohol und Eisessig).

5,271 mg gaben 16,706 mg CO₂ und 2,787 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₅ H ₁₂ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,50	86,47 %
H	5,81	5,94 „

0,0063 g Subst.; 0,1523 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 4^\circ$.

Ber. Mol.-Gew.: 416. Gef. 414.

Das Bis-Chalkon B ist wie das Bis-Chalkon A mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Es bildet bei 38 stündigem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Hydroxylamin und Bariumcarbonat kein Oxim. Wird durch Essigsäureanhydrid oder Essigsäure in das Bis-Chalkon D (Schmp. 195°) verwandelt (s. d.).

Photochemisches Verhalten: 0,1 g festes Bis-Chalkon B in einer Quarzröhre dem U.V.-Licht ausgesetzt. Im Verlaufe von 100 Stunden ganz schwache Bräunung der Krystalle. Das unveränderte Dimere B wird neben Spuren von Harz zurückgewonnen.

Eine Chloroformlösung von 0,05 g Bis-Chalkon B in einer Quarzröhre mit U.V.-Licht bestrahlt. Nach 40 Stunden ganz schwache Grünlichgelbfärbung der anfangs farblosen Lösung. Nach 50 Stunden, Vertiefung nach Braun. Belichtungsprodukte: Unverändertes B und braunes Harz.

Trockene Destillation: 0,5 g Dimeres B in 30 Minuten destilliert. Die Hauptmenge destilliert bei 311° in öligen Tropfen über, die nach längerem Stehen teilweise erstarren. Das Destillat reagiert sauer und riecht nach Acetophenon. Spuren von Benzoesäure, durch Behandeln mit Sodalösung gewonnen. Die in Alkohol aufgenommenen auskrystallisierten Anteile des Destillates, 0,3 g, schmelzen bei 35°. Sie zeigen eine ganz schwache violette Fluorescenz an der Analysenlampe (Spuren von Stilben). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol grünlichgelbe Krystalle des bei 57° schmelzenden monomeren Chalkons. Kolbenrückstände: 0,05 g Kohlefitterchen und 0,1 g einer rotbraunen spröden Masse. Letztere durch Ausziehen der verkohlten Anteile mit Äther gewonnen.

Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und Trichloressigsäure. 0,1 g Dimeres B wird auf Zusatz von 6 Tropfen konz. Schwefelsäure momentan citronengelb, dann hellorange. Die nach eintägigem Stehen im Farbton nicht mehr veränderte Lösung wird in Wasser gegossen. Ausscheidung schwach gelblicher Krystalle. Im Filtrat Spuren einer Sulfonsäure. — 0,1 g Bis-Chalkon B gibt mit 6 Tropfen Trichloressigsäure (Eisessiglösung) eine farblose Lösung. Auf Zusatz von Wasser wird das unveränderte Dimere B ausgefällt.

Vergleich des Dimeren B mit dem Reduktionsprodukt des Dibenzoyl-diphenyl-butadiens

In der Anmerkung auf S. 10 dieser Abhandlung ist erwähnt, daß die früher von Stobbe und Hensel¹⁾ vermutete

¹⁾ Ber. 59, 2261 (1926).

Identität dieses Dimeren B mit der von Johannes Wislicenus und Lehmann¹⁾ durch Reduktion des Dibenzoyl-diphenyl-butadiens gebildete Verbindung $C_{30}H_{24}O_2$ (Schmp. 220° bis 222°) widerlegt worden ist. Die Beweise hierfür sind folgende:

1. Eine Mischschmelzprobe dieses Reduktionsproduktes mit dem Bis-Chalkon B zeigte eine Depression von 20°.

2. Das Dimere B reagiert nicht mit Hydroxylaminchlorhydrat, das Reduktionsprodukt liefert hingegen ein Dioxim (Schmp. 230°).

3. Das Dimere B isomerisiert sich beim Kochen in Essigsäureanhydrid unter Anwesenheit von Natriumacetat zum Dimeren D (Schmp. 195°); aus dem Lehmannschen Reduktionsprodukt entsteht neben braunem Harz ein Pinakolin bzw. ein Äthylenderivat $C_{30}H_{22}O$ (Schmp. 180—181°).

4. Beim Zutropfen von konz. Schwefelsäure wird das Dimere B momentan citronengelb, dann hellorange, das Lehmannsche Reproduktionsprodukt aber hellrosa. Eine Eisessiglösung von Trichloressigsäure färbt das Dimere B nach eintägigem Stehen ganz schwach gelb, das Reduktionsprodukt orange.

5. Zu diesen Beweisen kommt ferner noch das verschiedene Verhalten beider Körper bei der Bestrahlung an der Quarz-Quecksilberlampe. Während das Dimere B in Pulverform erst nach 58 stündiger Bestrahlung anfängt sich zu bräunen, ist das feste Lehmannsche Reduktionsprodukt schon nach vier Stunden tief gelbbraun.

Bis-Chalkon C (Schmp. 178—179°)

Dieses Dimere bildete sich bei einem einzigen Versuche durch Belichtung von 2 g monomerem Chalkon in 5 ccm Benzol unter Zusatz einer Spur Jod im Glasgefäß. Ausbeute 7,5%. Schmp. 178—179° (aus Alkohol).

3,970 mg gaben 12,580 mg CO_2 und 2,060 mg H_2O .

Berechnet für $(C_{15}H_{12}O)_2$:		Gefunden:
C	86,50	86,42 %
H	5,81	5,81 „

¹⁾ Ann. Chem. 302, 204 (1898).

0,0054 g Subst.; 0,1181 g Campher; $k = 40$; $\lambda = 4,5$.
Ber. Mol.-Gew.: 416. Gef. 407.

Bis-Chalkon D (Schmp. 195°)

Darstellung: 1. Durch fünfstündiges Erhitzen von 0,14 g Bis-Chalkon B mit 0,5 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid. 2. Durch sechstündiges Kochen von 0,4 g Bis-Chalkon B mit 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat, 0,5 g Kaliumacetat, 4 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig. Beim Erkalten Ausscheidung des unveränderten Bis-Chalkons B; aus der eingeeengten Mutterlauge Bildung des Bis-Chalkons D. Farblose Nadeln. Schmp. 195° (aus Eisessig).

4,077 mg gaben 12,910 mg CO₂ und 2,260 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₆ H ₁₂ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,50	86,84 %
H	5,81	6,20 „

0,0067 g Subst.; 0,1494 g Campher; $k = 40$; $\lambda = 10,5$.
Ber. Mol.-Gew.: 416. Gef. 426.

Das von H. Wieland¹⁾ bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf das Chalkon in geringer Menge erhaltene Dimere (Schmp. 134°) haben wir trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen (Temperatur, Intensität des Lichtes usw.) nicht gewinnen können.

p'-Methylchalkon, C₆H₅ · CH:CH · CO · C₆H₄ · CH₃

Darstellung: Nach Sorge²⁾ scheidet sich bei der Zugabe einiger Tropfen 10prozent. wäßriger Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung von p-Toluylylketon und Benzaldehyd zunächst ein öliges Produkt aus, das sich erst im Laufe von zwei Wochen in eine feste und in eine ölige Schicht trennt. Besser und schneller gelangt man zum Ziel, wenn man, wie Weygand und Matthes³⁾, gleich von vornherein unter Eiskühlung zur alkoholischen Lösung des p-Toluylylketons und des Aldehyds die Natronlauge gibt.

¹⁾ Ber. 37, 1147 (1904).

²⁾ Ber. 35, 1070 (1902).

³⁾ Ann. Chem. 449, 57 (1926).

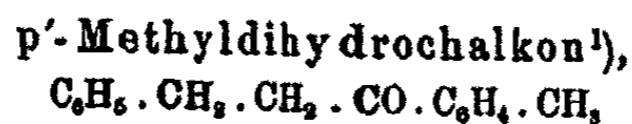
Wir erhielten das p'-Methylchalkon (α -Form) in guter Ausbeute beim Zutropfen von 10 ccm einer wäßrigen Natronlauge (10 prozentig) zu einer Mischung von 21,2 g Benzaldehyd, 26,8 g p-Methylacetophenon und 25—50 ccm Alkohol bei etwa -3° unter sofortigem Zufügen eines Impfkristalles und längerem Reiben mit einem Glasstabe an den Wandungen des Gefäßes. Im Laufe $\frac{1}{2}$ —1 Stunde war meist alles zu einem festen Krystallbrei des p'-Methylchalkons (Schmp. 74 — 75°) erstarrt.

Oxim: Darstellung nach dem oben für das Chalkonoxim beschriebenen Verfahren. Das p'-Methylchalkonoxim bildet farblose Blättchen, Schmp. 180 — 182° (aus absol. Alkohol).

5,250 mg gaben 0,275 ccm N bei 18° und 739 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}ON$:		Gefunden:
N	5,91	5,97%

Aus der Mutterlauge wurden beim Einengen farblose Krystalle, Schmp. 150 — 160° , in geringer Menge gewonnen (? Hydroxylaminoxim des p'-Methylchalkons, vgl. S. 37 ff.).



Darstellung durch Reduktion des p'-Methylchalkons im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von kolloidalem Palladium. Die Hydrierung des p'-Methylchalkons verdanken wir Fräulein Maria Seyfarth, die (genau nach dem weiter unten für die Hydrierung des p-Methoxychalkons angegebenen Verfahren) einen Wasserstoffstrom in die mit kolloidalem Palladium versetzte, dauernd bewegte, alkoholische Lösung des p'-Methylchalkons einleitete. Die Absorption des Wasserstoffs fand lebhaft statt und führte zu einer Ausbeute von 56% p'-Methyldihydrochalkon (Schmp. 69°), farblose Blättchen mit Perlmutterglanz (aus Alkohol). Das p'-Methyldihydrochalkon bleibt beim Stehen im Licht farblos im Gegensatz zum p-Methoxydihydrochalkon, das schon nach sehr kurzer Zeit einen gelblichen Farbton annimmt.

¹⁾ Vgl. Mailhe, Bull. soc. chim. France [4] 15, 825 (1914).

Trockene Destillation des p'-Methylchalkons (Schmp. 74°)

2 g Keton in einem kleinen Kölbchen 45 Minuten lang erhitzt. Das Destillat der grünlichgelben Schmelze wurde in drei Fraktionen gesondert aufgefangen.

1. Fraktion: gelbbraune, ölige Tröpfchen.

2. Fraktion bei 320°: Halbfeste Masse, aus der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 0,5 g der β -Form des p'-Methylchalkons (Schmp. 55°) gewonnen werden konnten.

3. Fraktion bei 320–360°: Sauer reagierendes, hellbraunes Öl, aus dem nach dreitägigem Stehen Stilben (2%) auskrystallisierte. Identifizierung durch den Schmp. 124° und durch violette Fluoreszenz an der Heraeus'schen Analysenlampe. Das mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetatlösung in alkoholischer Lösung unter Erwärmen versetzte gelbbraune Öl hinterläßt beim Einengen eine braune, nach Stilben riechende harzige Masse, aus der keine Krystalle isoliert werden konnten.

4. Kolbenrückstand: Trennung in eine ätherlösliche hellbraune Masse (15%) und in ätherunlösliche Kohlefitterchen (25%).

Photochemisches Verhalten

I. Sonnenlicht. A. In festem (bzw. geschmolzenem) Zustand. 10 g p'-Methylchalkon (Schmp. 74°), in Pulverform ~~zwischen~~ Glasplatten, vom 22. Juli bis zum 15. Oktober 1927 belichtet. Nach 4 Tagen begannen die hellgrün-gelben Krystalle zu schmelzen, ohne die Farbe zu verändern. Am 27. Juli war die Masse fast vollständig geschmolzen und von ganz feinen neu gebildeten Kryställchen durchsetzt. Bis zum 15. Oktober konnte keine weitere wesentliche Veränderung beobachtet werden. Das mit absolutem Äther von den Glasplatten gespülte Belichtungsprodukt enthielt 13% in Äther unlösliche Krystallnadeln, Schmp. 225–227°, die beim Eindampfen ihrer alkoholischen Lösung zwei Krystallfraktionen lieferten. 1. Fraktion: 6,5% farblose Nadeln des Bis-p'-Methylchalkons D (Schmp. 243°) (aus absolutem Alkohol und Eisessig).

4,326 mg gaben 13,890 mg CO₂ und 2,420 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₆ H ₁₄ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,44	86,30 %
H	6,85	6,28 „

0,0100 g Subst.; 0,1215 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 7,5$.

Ber. Mol.-Gew.: 444. Gef. 439.

2. Fraktion: 6,5% farblose Nadeln des Bis-p'-Methylchalkons C, Schmp. 205° (aus absolutem Alkohol und Eisessig).

4,155 mg gaben 13,170 mg CO₂ und 2,400 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₆ H ₁₄ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,44	86,46 %
H	6,85	6,46 „

0,0095 g Subst.; 0,1065 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 8$.

Ber. Mol.-Gew.: 444. Gef. 446.

Der Abdampfrückstand der ursprünglichen Ätherlösung ist eine grünlich gelbe, nach Benzaldehyd riechende harzige Masse, die noch unverändertes monomeres Keton enthält.

B. In Lösung: Eine äthylalkoholische Lösung (40 ccm Alkohol) von 4 g p'-Methylchalkon in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei Gegenwart von Luft vom 26. Juli bis zum 12. August 1927, 16 Tage, belichtet (Lösungsfarbe anfangs grünlich gelb). Am 27. Juli hatten sich hellgrün-gelbe durchsichtige Krystalle in kettenförmiger Anordnung ausgeschieden, die im Sonnenlicht wieder vollständig schmolzen. Bei weiterer Belichtung begann eine reichliche Ausscheidung von farblosen Nadeln, während die überstehende Flüssigkeit im Farbton unverändert blieb. Die filtrierten Krystalle, 45%, lieferten bei fraktionierter Krystallisation geringe Mengen des schwerer löslichen Bis-p'-Methylchalkons B, Schmp. 218° (aus Alkohol) und farblose Nadeln des leichter löslichen Bis-p'-Methylchalkons A, Schmp. 114° (aus Alkohol):

4,232 mg B gaben 13,320 mg CO₂ und 2,410 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₆ H ₁₄ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,44	85,84 %
H	6,85	6,87 „

0,0098 g Subst.; 0,1117 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 7,5$.

Ber. Mol.-Gew.: 444. Gef. 444.

4,417 mg A gaben 13,920 mg CO₂ und 2,470 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₀ H ₁₄ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,44	85,94 %
H	6,35	6,26 „

0,0108 g Subst.; 0,1291 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 7,3$.

Ber. Mol.-Gew. 444. Gef. 437.

II. Quarz-Quecksilberlampe. A. In fester Form. 5 g Keton in einer unbedeckten Glasschale 55 Stunden belichtet. In der schnell geschmolzenen Masse bildeten sich feine Krystallnadeln. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute: 3% Dimeres D (Schmp. 243°), nach weiteren 55 Stunden 3% Dimeres D; und nach insgesamt 145 Stunden 3% Dimeres C Schmp. 205°).

B. In Lösungen. 5 g p'-Methylchalon in alkoholischer Lösung im Uviolglasrohr belichtet. Nach 49 Stunden Ausscheidung farbloser Krystalle, die nach 116 Belichtungsstunden in schönen straußenfederartigen Gebilden an den Gefäßwandungen hafteten. 0,15 g Dimeres B, Schmp. 218° (aus Alkohol). Die von den Krystallen getrennte und noch weitere 40 Stunden belichtete grünlichgelbe alkoholische Lösung schied nach insgesamt 150 Belichtungsstunden farblose Nadeln, 8%, aus, Schmp. 108–218°, eine Mischung der Dimeren A und B, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol zum Teil getrennt wurden in das schwerer lösliche Dimere B (Schmp. 218°) und in das leichter lösliche Dimere A (Schmp. 114°).

Weitere Belichtungsversuche siehe S. 22 ff.

Alle Bis-p'-Methylchalkone liefern keine Semicarbazone. Das Bis-p'-Methylchalon D wird beim Kochen mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat oder auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (vgl. S. 47) umgelagert in ein fünftes Dimeres, das Bis-p'-Methylchalon E (Schmp. 216°):

4,658 mg gaben 14,880 mg CO₂ und 2,770 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₀ H ₁₄ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,44	87,14 %
H	6,35	6,65 „

0,0128 g Subst.; 0,1200 g Campher; $k = 40$; $\Delta = 9,5$.

Ber. Mol.-Gew.: 444. Gef. 432.

p-Methylchalkon, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

Das monomere Keton wurde nach dem Verfahren von Hanzlik und Bianchi¹⁾ dargestellt. Es erwies sich als zweckmäßig, die Kondensation zwischen dem p-Toluylaldehyd und dem Acetophenon gleich zu Beginn unter Eiskühlung vorzunehmen. Hierbei geseht die ganze Masse in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, der beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol die Prismen bzw. Nadeln des von Weygand²⁾ als β -Form bezeichneten p-Methylchalkons, Schmp. 96,5°, liefert.

Oxim: Hanzlik und Bianchi erhielten ein Oxim (Schmelzpunkt 91°), dünne Nadelchen. Wir haben bei der Zusammen- gabe heißer Lösungen von 4,5 g p-Methylchalkon (β -Form) in 30 ccm Alkohol, 2,1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 ccm Wasser und 1,7 g Kaliumhydrat in 10 ccm Alkohol nach 5 stündigem Kochen unter Rückfluß und nach Zusatz von Wasser zu der bräunlichen Reaktionsflüssigkeit farblose Nadelchen des p-Methylchalkonoxims, Schmp. 134° (aus absol. Alkohol) gewonnen:

5,2770 mg gaben 0,271 ccm N bei 18° und 789 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$:	Gefunden:
N	5,91
	5,86 %

Photochemisches Verhalten

I. Sonne. A. In festem (bzw. geschmolzenem) Zustand. 7 g p-Methylchalkon (Schmp. 96,5°) wurden fein gepulvert zwischen Glasplatten vom 25. Juni bis zum 15. Oktober 1927, 111 Tage, belichtet. Bereits am vierten Tage beginnen die hellgrün- gelben Krystalle teilweise zu schmelzen, sich aufzuhellen und mit zunehmender Bestrahlung zu bräunen. Bis zum 12. August bilden sich in der bräunlichen Schmelze große dunkelbraune Harzkomplexe, die von sehr feinen Kryställchen durchsetzt sind. Bei weiterer zweimonatlicher Sonnenbelichtung wird keine äußere Veränderung mehr beobachtet. Aufarbeitung wie bei dem Be- lichtungsprodukte des festen Chalkons durch Extraktion mit Äther. Belichtungsprodukte: 1. Farblose, in Äther unlösliche Krystalle, Schmp. 198—200° (aus Alkohol und Eisessig). Aus- beute: 14% Bis-p-Methylchalkon.

¹⁾ Ber. 32, 2283 (1899).

²⁾ Ber. 60, 2431 (1927).

4,118 mg gaben 12,980 mg CO₂ und 2,400 mg H₂O.

Berechnet für (C ₁₀ H ₁₄ O) ₂ :		Gefunden:
C	86,44	85,79 %
H	6,85	6,58 „

0,0199 g Subst.; 0,1261 g Campher; $k = 40$; $d = 14$.

Ber. Mol.-Gew. 444. Gef. 436.

2. Braunes, leicht ätherlösliches, nach Toluylaldehyd riechendes Harz und unverändertes monomeres Keton.

B. In Lösungen: In einer zugeschmolzenen Glasröhre werden bei Gegenwart von Luft 5 g p-Methylchalon in 90 ccm Chloroform vom 29. Juni bis zum 12. August 1927, 44 Tage, belichtet. Die anfangs klare, hellgrün-gelbe Chloroformlösung färbt sich bereits nach eintägiger Insolation bräunlich. Bis zum 12. August ist die Farbe bis zu rotbraun vertieft. Keine Krystallausscheidung. Anarbeitung wie beim Chalon. Aus der abgedampften rotbraunen Harzmasse wird neben Harz nur unverändertes monomeres Keton zurückgewonnen.

II. Quarz-Quecksilberlampe. A. In festem (bzw. geschmolzenem) Zustand. 2 g gepulvertes Keton werden in einer offenen Glasschale 115 Stunden belichtet. Nach zwölfstündiger Bestrahlung beginnen die Krystalle zusammenzubacken und sich zu bräunen. Die Bräunung nimmt bis zum Ende der Belichtungsperiode stark zu. Belichtungsprodukte: Farblose Krystalle, Schmp. 198–200° (aus Alkohol und Eisessig); 3% unverändertes Keton; 95% rotbraunes, nach Toluylaldehyd riechendes Harz, das noch unverändertes Keton enthält.

B. In Lösungen. Eine Chloroformlösung (20 ccm) von 1,5 g Keton wird 380 Stunden belichtet. Bräunung nach 115 Stdn. Belichtungsprodukte: 20% unverändertes monomeres Keton und 80% rotbraunes Harz.

5 g Keton in 50 ccm Äthylalkohol, teils gelöst, teils suspendiert, scheiden nach 194 stündiger Bestrahlung an den Wandungen der Uviolröhre einen sehr dünnen Belag farbloser Krystalle ab. Nach 391 Stunden wird hiervon abfiltriert. Es bleibt eine ganz geringe Menge feiner farbloser, in Alkohol unlöslicher, über 255° schmelzender Krystalle zurück. Die alkoholische braune Mutterlauge enthält unverändertes Keton und braunes Harz.

p,p'-Dimethylchalkon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

Darstellung: Weygand und Matthes¹⁾ erhielten das Keton durch Kondensation des p-Toluylaldehyds und des Methylacetophenons mit Natriummethylatlösung. Wir vermischten unter Eiskühlung Lösungen von 13,4g Methylacetophenon und 12g p-Toluylaldehyd in 25 ccm Äthylalkohol mit 10 ccm einer 10prozent. wäßrigen Natronlauge und erhielten in kurzer Zeit die Ausscheidung des p,p'-Dimethylchalkons, Schmp. 127,5° (aus Alkohol).

Photochemisches Verhalten

Quarz-Quecksilberlampe. I. In fester Form. 5 g grünlich gelbes Keton werden in einer offenen Glasschale 134 Stunden bestrahlt. Die Krystalle beginnen nach 9 stündiger Belichtung zusammenzubacken. Beim Abkühlen während der Dunkelperiode wird die Masse wieder spröde. Sie wird jeden Tag umgeschaufelt und zerstoßen. Belichtungsprodukte: 86 % unverändertes Keton, 64 % rotbraunes Harz.

II. In Lösung (bzw. Suspension). Eine Eisessiglösung von 1,5 g Keton in 10 ccm Eisessig wird 187 Stunden bestrahlt. Nach 3 stündiger Belichtung zeigt die über dem teilweise auskrystallisierten Keton stehende Lösung deutliche Fluorescenz. Sie ist im auffallenden Licht blutrot und in der Durchsicht hellbraun. Die Fluorescenz nimmt mit fortgesetzter Belichtung zu. Beim fraktionierten Abdampfen der zuletzt hellbraunen Lösung werden gelbgrüne Krystalle (Schmp. 127,5°) des unveränderten Ketons gewonnen; aus dem Rest der Mutterlauge neben rotbraunem Harz fast farblose Krystalle, die in baumartigen Gebilden an den Wandungen des Kölbchens hafteten (Schmp. 116°), wahrscheinlich ein Isomeres des monomeren Ketons.

p-Methoxychalkon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

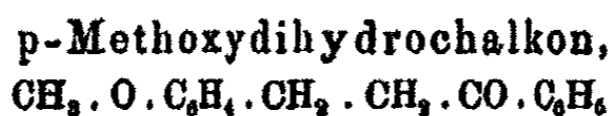
Darstellung²⁾ nach Pond, Maxwell und Norman³⁾; Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen nach George S. Cruikshanks.³⁾

¹⁾ Ann. Chem. 449, 60 (1936).

²⁾ Am. Soc. 21, 966 (1899).

³⁾ Diss. Leipzig 1904.

Photochemisches Verhalten: vgl. Stobbe und Wilson.¹⁾ Gewinnung des Dimeren A (Schmp. 164°) vgl. Stobbe und Hensel.²⁾



Die Darstellung wurde zunächst in Anlehnung an das Verfahren von G. Bargellini und Leda Bini³⁾ in folgender dreifach abgeänderter Weise versucht:

I. Einleiten des Wasserstoffstromes in die nicht bewegte, mit frischem — von C. W. Heraeus bezogenem — Platinschwarz versetzte ätherische Ketonlösung. Nach 24 Stunden war die hellgrüngelbe Lösungsfarbe unverändert geblieben. Man erhielt das nicht hydrierte p-Methoxychalon zurück.

II. Einleiten des Wasserstoffstromes in die mit demselben Platinschwarz versetzte und dauernd gerührte ätherische Ketonlösung. Auch dieser Versuch war erfolglos.

III. Einleiten des Wasserstoffstromes in die in einem Schüttelgefäß unter dem Druck des Kippschen Apparates befindliche ätherische Ketonlösung bei Gegenwart von Platinschwarz. Resultat wie unter I und II.

Reduktion des p-Methoxychalkons bei Gegenwart von kolloidalem Palladium. Nach den vorstehenden erfolglosen Versuchen führte Fräulein Ursula Drehmann in dankenswerter Weise auf unsere Veranlassung die Reduktion des p-Methoxychalkons nach dem Verfahren von Paal aus.

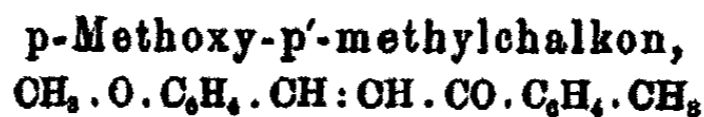
5 g p-Methoxychalon in 100 ccm 98 prozent. Alkohol gelöst und mit 5 ccm einer kolloidalen Palladiumlösung (0,03 g Pd) versetzt (1,6 g $\text{PdCl}_2 = 1 \text{ g Pd}$; 0,5 g protoalbinsaures Natrium in 150 ccm Wasser). Leitete man in diese Suspension im dauernd bewegten Schüttelgefäß einen Wasserstoffstrom unter dem Druck des Kippschen Apparates ein, so war die anfangs sehr lebhaft einsetzende Absorption des Wasserstoffs nach 5 Stunden beendet. Nach dem Abdestillieren des Alkohols konnte aus dem in Äther aufgenommenen Rückstand das aus-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 1722 (1910).

²⁾ Ber. 59, 2254 (1926).

³⁾ Gazz. chim. ital. 41, II, 485 (1911).

geflockte Palladium durch Abfiltrieren entfernt werden. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben farblose Nadelchen, die beim Ausfällen ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser das reine p-Methoxydihydrochalkon (Schmp. 59°) lieferten.



Lösungen von 13,6 g Anisaldehyd in 25 ccm absolutem Alkohol und 13,4 g Methylacetophenon in der gleichen Menge Alkohol bei -8° langsam mit 10 ccm einer 10 prozent. wäßrigen Natronlange versetzt. Im Laufe einer Stunde erstarrte die Masse zu einem festen Brei, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hellgrüngelbe Blättchen (Schmp. 94°) lieferte. Ausbeute 45%.

4,510 mg gaben 13,88 mg CO_2 und 2,56 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$:		Gefunden:
C	80,9	80,91 %
H	6,89	6,85 „

0,0142 g Subst.; 0,1012 g Campher; $k = 40$; $\lambda = 22$.

Ber. Mol.-Gew.: 252. Gef. 255.

Photochemisches Verhalten. I. Sonne. A. In fester Form. Belichtung von 1 g Keton in Pulverform vom 26. Juli bis zum 19. Oktober 1927, 85 Tage, zwischen Glasplatten. Bei der Aufarbeitung der gebräunten Krystallmasse nach dem oben für die Chalkone angegebenen Verfahren, wird das monomere Keton neben rotbraunem Harz zurückgewonnen.

B. In Lösung (bzw. Suspension). Eine alkoholische Lösung von 2 g Keton in 40 ccm Alkohol in einer zugeschmolzenen Glasröhre vom 27. Juli bis zum 17. Oktober 1927, 81 Tage, belichtet. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das unveränderte Keton aus. Bis zum 12. August sind alle Krystalle in der nun stark gebräunten Flüssigkeit gelöst. An den der Sonne zugekehrten Wandungen haben sich große braune Harztropfen gebildet, in denen kleine Klümpchen farbloser Krystalle eingebettet sind. Die alkoholische Lösung wird abgegossen und das an den Wandungen haftende Harz mit Äther extrahiert. Der Rückstand bestand aus in Äther unlöslichen, farblosen Krystallblättchen und Nadeln (Schmp. 208°) (aus Alkohol).

Ausbeute 2,5%. Die Menge war zur genaueren Untersuchung unzureichend. Der Abdampfrückstand des alkoholischen Extraktes enthält monomeres Keton und rotbraunes Harz.

II. Quarz-Quecksilberlampe. A. In fester Form. 5 g Keton in einer unbedeckten Glasschale 120 Stunden bestrahlt. Nach 2 Stunden beginnen die Krystalle unter allmählicher Bräunung zusammenzubacken. Bei der Extraktion mit Äther wird als Hauptmenge das monomere Keton neben braunem Harz zurückerhalten.

B. In Lösung (bzw. Suspension). 10 g Keton werden in 50 ccm Äthylalkohol, teils gelöst, teils suspendiert, belichtet. Nach 355 stündiger Bestrahlung enthält die rotbraun gewordene Lösung nur monomeres Keton und braunes Harz.

p,p'-Dimethoxychalkon,



Darstellung: Nach Straus¹⁾, Straus und Heyn²⁾ (Schmelzpunkt 101°).

Photochemisches Verhalten. Quarz-Quecksilberlampe. A. In fester Form. 2 g Keton in einer offenen Glasschale 145 Stunden bestrahlt. Bei der Aufarbeitung des Belichtungsproduktes nur unverändertes monomeres Keton neben braunem Harz. Analogie mit dem p-Methoxy-p'-methylchalkon.

B. In Lösung (bzw. Suspension). Eine Lösung von 2 g Keton in 60 ccm Alkohol 230 Stunden in einer Uviolröhre belichtet, scheidet an den Wandungen des Gefäßes, ebenso wie die alkoholische Lösung des p-Methoxy-p'-methylchalkons, große braune Harztropfen aus. Diese enthalten aber im Gegensatz zu dem Photoprodukt des zuletzt genannten Chalkons keine schwer löslichen Krystalle.

Methylen-3,4-dioxychalkon,



Darstellung nach von Kostanecki und Schneider.³⁾
Lange gelbe Nadeln (Schmp. 122°).

¹⁾ Ann. Chem. 374, 189 (1910).

²⁾ Ann. Chem. 445, 92 (1925).

³⁾ Ber. 29, 1892 (1896).

Photochemisches Verhalten: vgl. Stobbe und Wilson¹⁾ und Bretschneider.²⁾

Ergänzungsversuche: I. Sonne. A. In fester Form. Lichtfilter Glas. 10 g gepulvertes Keton vom 15. Juli bis zum 17. Oktober 1927 belichtet. Das nach dieser Zeit ganz schwach gebräunte Krystallpulver enthielt nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unverändertes Keton neben Spuren von Harz.

B. In Lösung: Lichtfilter Glas. Eine Chloroformlösung (40 ccm Chloroform) von 5 g Keton färbte sich bei der Belichtung vom 16. Juli bis zum 12. August 1927 in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei Gegenwart von Luft tiefbraun. Der Abdampfrückstand war ein rotbraunes Harz, aus dem kein krystalliner Körper gewonnen werden konnte.

II. Quarz-Quecksilberlampe. In fester Form. Lichtfilter Quarzglas. 5 g gepulvertes Keton, in einer offenen Schale 134 Stunden belichtet, bräunten sich an der dem Lichte zugekehrten Seite etwas tiefer als beim gleichen Versuch im Sonnenlicht. Man gewann beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol nur das unveränderte Keton neben einer geringen Menge Harz.

β -Methylchalkon, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$

Photochemisches Verhalten im U.V.-Licht. 3 g flüssiges Dypnon unverdünnt und in alkoholischer sowie in Chloroformlösung 145 Stunden belichtet (Uviolglas). Nur unverändertes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Dypnon.

α -Methyl-p'-methoxychalkon und sein Isomeres,
 $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (Schmp. 30°)

Photochemisches Verhalten. Quarz-Quecksilberlampe. A. In fester Form. 0,3 g gelbliches Keton A werden in einer kleinen Uviolglasröhre belichtet. Hierbei entsteht infolge der Erwärmung durch die Lampe zunächst eine voll-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 1724 (1910).

²⁾ Diss. Leipzig 1920.

kommen durchsichtige gelbliche Schmelze, die in den nachfolgenden Dunkelperioden während der Nacht aber wieder krystallinisch erstarrt. Erst bei weiterer Fortsetzung der Bestrahlung schmilzt die Masse nicht mehr vollkommen. An den Wandungen der Röhre haben sich feine Krystallblättchen gebildet. Nach 52 stündiger Belichtung wird das allmählich braun gewordene Belichtungsprodukt mit wenig warmem absolutem Alkohol überdeckt. Es bleiben kleine Mengen des Iso- α -Methyl-p'-methoxychalkons (Isomeres B) ungelöst, Schmp. $64,5^{\circ}$ (aus absol. Alkohol):

4,776 mg gaben 14,160 mg CO_2 und 2,760 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	80,92	80,85 %
H	6,4	6,47 „

0,0156 g Subst.; 0,1472 g Campher; $k = 40$; $d = 16$.

Ber. Mol.-Gew.: 252. Gef. 265.

Die eingedunstete Mutterlauge enthält neben unverändertem Keton A ein braunes Harz.

B. In Lösung. Eine äthylalkoholische Lösung von 0,5 g Keton A wird in einer Uviolglasröhre 99 Stunden belichtet. Aus der allmählich tiefbraun gewordenen Lösung scheiden sich an den belichteten Glaswandungen kettenförmig angeordnete, durchsichtige, farblose, rhombische Krystallblättchen des Isomeren B aus. Kantenlänge 6 mm. Sie werden nach dem Abgießen der Mutterlauge und nach dem Waschen mit wenig kaltem Alkohol von den Wänden abgestoßen und aus Alkohol umkrystallisiert (Schmp. $64,5^{\circ}$). Aus der weiter belichteten alkoholischen Mutterlauge werden nach insgesamt 138 Belichtungsstunden weitere Mengen dieser Krystalle gewonnen. Die eingedunstete Mutterlauge hinterläßt wenig braunes Harz.

Verhalten der Ketone A (Schmp. 30°) und B (Schmp. $64,5^{\circ}$) gegen Brom. Je 0,01 g beider Ketone in 2 ccm Chloroform mit 10 Tropfen Brom-Chloroformlösung (1 Tropfen = 0,0003 g Brom) versetzt. In der hellen Mittagssonne des 29. Februar 1928 erfolgte nach Verlauf von 3 Stunden gleichzeitige Entfärbung beider Lösungen. Weitere 10 Tropfen der

Brom-Chloroformlösung wurden nach 4 stündiger Sonnenbestrahlung am 29. Februar und 1. März 1928 von 14—16 Uhr und nach darauffolgendem zweitägigen Stehen im diffusen Tageslicht entfärbt.

Verhalten gegen wäßrige Permanganatlösung. Lösungen von 0,02 g A in 6 ccm Eisessig und von 0,01 g B in 3 ccm Eisessig werden bei Zimmertemperatur mit 35 ccm bzw. 15 ccm einer Kaliumpermanganatlösung versetzt. Umschlag des rotvioletten Farbtons nach Braun bei Ketonlösung A nach $23\frac{1}{2}'$, bei Ketonlösung B nach 20'.

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der
Deutschen Technischen Hochschule Brünn

Studien über die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf höhere Fettsäuren

Von Walther Ruziczka

(Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von weiland Prof. Dr. B. M.
Margosches durchgeführt.)

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 19. Mai 1929)

6502
Die jodometrische Säuremessung, die auf der Gleichung $\text{JO}_2' + 5\text{J}' + 6\text{H}' = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$ beruht und zur Bestimmung starker Säuren schon lange Zeit in Verwendung stand, wurde von Schweitzer und Lungwitz¹⁾ in die Fettanalyse eingeführt. Sie bestimmten die bei der Hüblschen Jodzählbestimmung und bei der Einwirkung alkoholischer Jodlösungen auf Fette entstandene Halogenwasserstoffsäure derart, daß sie nach Rücktitration des Jodüberschusses die Lösung mit 5 ccm einer 2prozent. Kaliumjodatlösung versetzten und das ausgeschiedene Jod abermals durch Titration mit Natriumthio-sulfatlösung ermittelten. Ein Zusatz von Kaliumjodid ist unter den gegebenen Umständen überflüssig, da bereits diejenige Menge genügt, welche durch Rücktitration des Jodüberschusses mit Natriumthiosulfat entstanden ist.

Besonders wertvoll war die Anwendung der jodometrischen Säuremessung auf die Jodzählmethode von Margosches, Hinner und Friedmann²⁾, da durch die Ermittlung der dort entstandenen jodometrisch meßbaren Säure der Reaktions-

¹⁾ Schweitzer u. Lungwitz, Chem. Soc. Ind. 14, 180; Ref. Ber. III, 2930 (1895).

²⁾ Margosches, Hinner u. Friedmann, Z. f. angew. Chem. 37, 334 (1924).

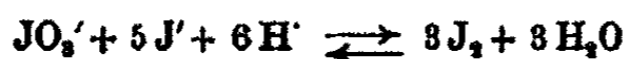
chemismus (Hydrolyse des Jods nach der Gleichung $J_2 + H_2O = HJO + HJ$, Anlagerung der unterjodigen Säure an die Doppelbindung) bestätigt werden konnte. So ist beispielsweise bei Ölsäure 50% des verbrauchten Jods als Jodwasserstoffsäure vorhanden. In einzelnen Fällen, vor allem beim Ricinusöl und der Ricinolsäure, wurden jedoch auch höhere Säurewerte erhalten. Es drängte sich nun die Frage auf, ob dieses Plus an Säure in ähnlicher Weise wie bei den Harzsäuren¹⁾ durch Abspaltung des angelagerten Halogens, oder durch die jodometrische Wirksamkeit der emulgierten, den hydroxylfreien Fettsäuren gegenüber stärkeren Ricinolsäure zu erklären sei. Da aber nicht nur Ricinolsäure, sondern auch Ricinusöl, bei dem die Carboxylgruppe verestert ist, einen Säurebetrag von mindestens 60% des Gesamtjodverbrauchs liefert, müßte, um diese Annahme zu stützen, die Hypothese herangezogen werden, daß das an und für sich leicht verseifbare Ricinusöl unter den bei der Jodzahlbestimmung obwaltenden Bedingungen, vor allem durch die Anwesenheit der Jodwasserstoffsäure, gespalten werde, so daß die freie Ricinolsäure zur Wirkung käme.

Es wurden daher sowohl mit Ölsäure, als auch mit Ricinolsäure Versuche angestellt, ob ihre in zur Jodzahlschnellmethode analoger Weise hergestellten Emulsionen, mit Jodid-Jodatlösung versetzt, eine meßbare Jodmenge zur Ausscheidung brächten. Als Voraussetzung mußte zunächst gezeigt werden, daß die in diesem Falle zugesetzte Kaliumjodidmenge bereits genügt, um die Hydrolyse des Jods vollständig zurückzudrängen, einen Verbrauch des gegebenenfalls ausgeschiedenen Jods daher zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurden ungefähr 0,15 g Fettsäure in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 200 ccm H_2O emulgiert, mit 5 ccm n/10-Jodjodkaliumlösung und 1 g Kaliumjodid versetzt und nach 5—15 Minuten mit n/10-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert, wobei festgestellt werden konnte, daß unter diesen Bedingungen kein Jodverbrauch eintritt, weshalb, allgemein gefaßt, die jodometrische Säuremessung auch auf ungesättigte Säuren angewendet werden kann. Werden daher Emulsionen von höheren Fettsäuren mit Jodid-Jodat-

¹⁾ Margosches, Fuchs u. Ruziczka, Chem. Umschau 34, 215 bis 217 (1927).

lösung versetzt, so entspricht die ausgeschiedene Jodmenge, da eine Anlagerung ausgeschlossen erscheint, genau der unter den gegebenen Umständen zur Geltung kommenden jodometrischen Säurewirkung. Die unter Berücksichtigung dieser Umstände durchgeführten Versuche ergaben, daß sowohl bei Ölsäure, als auch bei Ricinolsäure eine minimale Jodausscheidung eintrat, die kaum einen Tropfen n/10-Thiosulfatlösung verbrauchte. Es kann infolgedessen das bei der Jodzahlbestimmung feststellbare Plus an Säure nicht durch die Wirkung der Oxysäure auf Jodid-Jodatlösung verursacht werden, so daß als einzige, plausible Erklärungsmöglichkeit eine Abspaltung des angelagerten Halogens, ähnlich wie bei den Harzsäuren, angenommen werden muß.

Im weiteren Verlaufe der Studien wurde ich veranlaßt, die Kolthoffsche Modifikation der jodometrischen Säuremessung auf Emulsionen höherer Fettsäuren anzuwenden. J. M. Kolthoff¹⁾ hat nämlich gezeigt, daß auch schwache Säuren, die eine größere Dissoziationskonstante als 10^{-6} haben, jodometrisch titriert werden können, wenn man zu 10—25 ccm der Lösung 1 g Kaliumjodid, 5 ccm 3 prozent. Kaliumjodatlösung und einen Überschuß an Thiosulfat hinzufügt und den Überschuß nach 15—30 Minuten zurücktitiert. Das π_H der Lösung beträgt dann etwa 7. Durch die Anwesenheit des Thiosulfatüberschusses bleibe die Jodkonzentration im Gleichgewichtssystem



außerordentlich klein, so daß die Reaktion auch bei kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen beträchtlich schnell nach rechts verläuft.

Doch kann die Reaktion auch in einem anderen Sinne aufgefaßt werden. Da im Moment des Hinzufügens der Thiosulfatlösung erst ein Teil des der Säuremenge quantitativ entsprechenden Jods zur Ausscheidung gebracht wurde, ist der Weiterverlauf der Reaktion auch als direkte Oxydation des Thiosulfates vorstellbar. Bereits Riegler²⁾ fand, daß Thio-

¹⁾ J. M. Kolthoff, Chem. Weekblad 23, 260—261; Chem. Zentralbl. 1926, II, 468.

²⁾ Riegler, Z. f. anal. Chem. 35, 308 (1896).

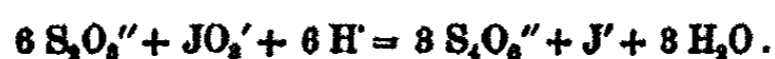
sulfat durch Jodsäure zu Tetrathionat unter gleichzeitiger Bildung von Jodid oxydiert wird und gab hierfür folgende Gleichung an:



C. F. Walker¹⁾, der die Rieglerschen Versuchsergebnisse kontrollierte, fand, daß die zur Zersetzung einer gegebenen Thiosulfatmenge verbrauchte Kaliumjodatmenge beträchtlich geringer sein kann, als der Rieglerschen Gleichung entspricht. So werde Natriumthiosulfat bei geringem Volumen und bei Abwesenheit von Kaliumjodid bereits von 98% der theoretischen Jodsäuremenge zersetzt, während bei größerer Verdünnung die Reaktion verzögert werde. Nichtsdestoweniger hat später Casolari²⁾ eine Methode der Bestimmung von Brom- und Jodsäure mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in saurem Medium ausgearbeitet. Er nimmt folgenden Reaktionsverlauf an:



Da starke Mineralsäuren aus Kaliumjodat Jodsäure in Freiheit setzen, gilt auch in diesem Falle die Ionengleichung:



Bei der Kolthoffschen Variante der jodometrischen Säuremessung wird aber auch bei Gegenwart von schwachen Säuren und Kaliumjodat Thiosulfat verbraucht, es muß daher diese Ionengleichung auch für Säuren gelten, die bedeutend schwächer als Jodsäure sind. Daraus folgt, daß der von Kolthoff vorgeschriebene primäre Jodkalizusatz bei Säuren, die keine Jodzahl geben, prinzipiell überflüssig ist. Denn hier ist es nicht notwendig, durch Kaliumjodid die Hydrolyse des Jods zurückzudrängen, um eine Anlagerung desselben in Form von unterjodiger Säure zu vermeiden. Es wäre zu erwarten, daß unter dieser Voraussetzung Werte erzielt würden, die sowohl mit den bei Gegenwart von Kaliumjodid jodometrisch, als auch mit den acidimetrisch ermittelten übereinstimmen. Dies traf jedoch nicht zu. Wie Versuchsreihe 1 zeigt, stimmen wohl

¹⁾ Walker, Amer. Journ. Science Sillmann [4] 4, 235—42; Chem. Zentralbl. 1897, II, 805.

²⁾ Casolari, Gazz. chim. ital. 37, II, 609—618; Chem. Zentralbl. 1908, I, 855.

Versuchsreihe 1

Versuche mit einigen wasserlöslichen organischen Säuren zwecks Feststellung des Einflusses des Jodkalis bei der jodometrischen Säuremessung nach Kolthoff.

Angewendet angenähert $n/5$ -Lösungen der Säuren. 10 ccm der Säurelösung. Zusätze bei den jodom. Versuchen: 10 ccm Wasser, 10 ccm 3 prozent. KJO_3 -Lösung bzw. 10 ccm 10 prozent. KJ -Lösung. Versuchsdauer: 30'.

Vers.-Nr.	Versuchsmaterial	Verbrauch an ccm $n/10$ -KOH	Verbrauch an ccm $n/10$ - $Na_2S_2O_3$ mit KJ -Zusatz	Verbrauch an ccm $n/10$ - $Na_2S_2O_3$ ohne KJ -Zusatz
1	Essigsäure	16,59	16,54	17,65
2	Buttersäure	17,58	17,46	18,92
3	Glykolsäure	19,25	19,15	21,60
4	Weinsäure	18,62	18,65	20,58
5	Fumarsäure	17,08	16,97	17,92
6	Citronensäure	18,89	18,14	18,75
7	Salicylsäure	18,27	18,28	21,18

die bei Gegenwart von Kaliumjodid nach den Kolthoffschen Angaben durchgeführten Versuchsergebnisse mit den acidimetrischen Werten überein, nicht aber diejenigen, welche ohne primären Jodkalizusatz durchgeführt wurden. Es erscheint daher der primäre Jodkalizusatz zum Zwecke eines einheitlichen Verlaufes der Reaktion notwendig; weiter ist bemerkenswert, daß dieses Ergebnis sich mit dem von Walker bei der Einwirkung von Jodsäure auf Thiosulfat festgestellten deckt, daß nämlich bei Abwesenheit von Kaliumjodid eine bestimmte Thiosulfatmenge bereits von 93% der berechneten Jodsäuremenge zersetzt wird; so beträgt beispielsweise bei der Reaktion Essigsäure-Kaliumjodat-Thiosulfat dieses Verhältnis 93,7%.

Bei den nun zu beschreibenden Versuchen der Anwendung der jodometrischen Säuremessung nach Kolthoff auf Emulsionen höherer Fettsäuren wurde der primäre Jodkalizusatz daher nicht nur durchgeführt, um die Hydrolyse des Jods zurückzudrängen, sondern auch deshalb, um einen einheitlichen Verlauf der Reaktion zu gewährleisten. Es wurden Einwagen von 0,14–0,15 g in 10 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst, analog der Jodzahlschnellmethode mit 200 ccm H_2O von 20° C emulgiert, mit 10 ccm 10 prozent. Jodkalilösung, 5 ccm 3 prozent. Kaliumjodatlösung und etwas Stärkelösung versetzt, ein Über-

schuß an n/10-Natriumthiosulfatlösung hinzugefügt und nach 30' mit n/10-Jodlösung zurücktitriert. In der gleichen Weise wurden Blindversuche angestellt und die Differenzen der Verbräuche an ccm n/10-Jodlösung in Rechnung gesetzt. Der auf diese Weise festgestellte Thiosulfatverbrauch wurde durch die Einwage dividiert und als ccm n/10-Na₂S₂O₃-Lösung pro Gramm angegeben.

Von vornherein war es anzunehmen, daß es auf diese Weise nicht gelingen werde, zu einer quantitativen Bestimmung wasserunlöslicher Fettsäuren zu gelangen. Es war vielmehr die Absicht, einen Beitrag zur qualitativen Charakteristik derselben zu leisten, es mußte daher der Einfluß verschiedener, die Reaktion beeinflussender Faktoren untersucht werden. Schon die Vorversuche hatten ergeben, daß als wichtigste Variable der Thiosulfatüberschuß anzusehen sei, weshalb zunächst dessen Studium in Angriff genommen wurde. Wie aus Versuchsreihe 2 und Fig. 1 hervorgeht, nimmt der reaktionsfördernde Einfluß desselben mit steigender Thiosulfatkonzentration stetig ab, bis schließlich Werte an ccm Na₂S₂O₃ pro Gramm erzielt werden können, die bei weiterer Steigerung des Thiosulfatzusatzes praktisch konstant bleiben, so daß von einem „jodometrischen

Versuchsreihe 2

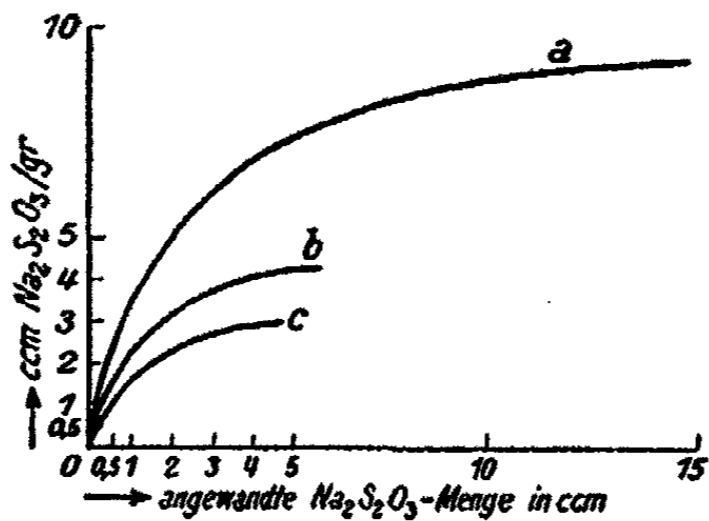
Einfluß des Thiosulfatüberschusses auf den Na₂S₂O₃-Verbrauch emulgierter höherer Fettsäuren bei Gegenwart von KJ und KJO₂.

Lösungsmittel: 10 ccm Alkohol (96%). Zusätze: 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 prozent. KJ-Lösung, 10 ccm 3 prozent. Kaliumjodatlösung, Überschuß an Na₂S₂O₃. Versuchsdauer: 30'.

Vers.- Nr.	Einwage in g	Angew. ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃	Verbrauch an ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃	ccm n/10- Na ₂ S ₂ O ₃ /g
Versuchsmaterial: Ölsäure				
1	0,1444	0,61	0,28	1,58
2	0,1443	1,22	0,39	2,68
3	0,1440	1,83	0,45	3,11
4	0,1463	2,44	0,50	3,39
5	0,1426	3,05	0,52	3,65
6	0,1423	3,66	0,56	3,90
7	0,1477	4,27	0,61	4,10
8	0,1477	4,88	0,61	4,10
9	0,1430	5,49	0,58	4,06
10	0,1489	6,10	0,62	4,14

Versuchsreihe 2 (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	Einwage in g	Angew. ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃	Verbrauch an ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃	ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ /g
Versuchsmaterial: Linolsäure				
11	0,1412	0,61	0,25	1,76
12	0,1424	1,22	0,40	2,86
13	0,1485	1,83	0,48	3,26
14	0,1421	2,44	0,48	3,50
15	0,1428	3,05	0,58	3,74
16	0,1471	3,66	0,58	3,94
17	0,1448	4,27	0,59	4,11
18	0,1552	5,49	0,64	4,18
19	0,1540	7,32	0,65	4,24



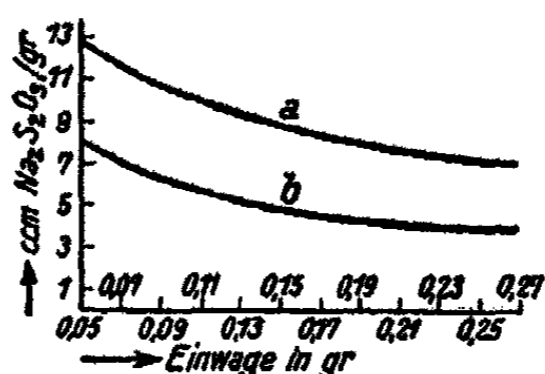
a = Ricinolsäure. b = Ölsäure. c = Erukasäure.

Fig. 1.

Grenzwert“ gesprochen werden kann. Versuchsreihe 2 zeigt weiter, daß das diesbezügliche Verhalten der Linolsäure dem der Ölsäure entspricht, der Ungesättigtheitsgrad daher keine Rolle spielt. Hingegen werden, wie aus dem in Fig. 1 dargestellten Beispiel der Ricinolsäure hervorgeht, bei Oxylsäuren höhere, bei Säuren mit größerer Kohlenstoffanzahl wie der Erukasäure niedrigere Werte erzielt. Das entspricht einerseits der bekannten Tatsache, daß durch OH-Gruppen die Stärke einer Säure erhöht wird, andererseits dem Umstand, daß bei größerem Molekulargewichte naturgemäß die Säurezahl sinkt, die in der Gewichtseinheit enthaltene absolute Anzahl an Carboxylgruppen daher kleiner ist.

Um einen weiteren Einblick in das jodometrische Verhalten emulgierten Fettsäuren zu erhalten, wurden auch die

anderen Reaktionsteilnehmer, Einwage und Versuchsdauer variiert (Fig. 2, Versuchsreihe 3, 4, 5). Wie aus Fig. 2 hervorgeht, nehmen mit steigender Einwage die Werte von $\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pro Gramm ab, und zwar sind bei kleinen Einwagen die Unterschiede am größten. Versuchsreihe 3, 4 und 5 zeigen, daß auch erhöhte Zusätze an KJ und KJO_3 , ferner eine Verlängerung der Versuchsdauer Steigerungen des Thiosulfatverbrauches bedingen, doch geht andererseits aus Versuchsreihe 6 hervor, daß es trotzdem möglich ist, unter genauer Einhaltung gleichartiger Versuchsbedingungen bei verschiedenen Fettsäuren Werte



→ Einwage in g. a = Ricinolsäure. b = Ölsäure.
Fig. 2.

Versuchsreihe 3

Einfluß der Jodidkonzentration auf den $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Verbrauch emulgierter höherer Fettsäuren bei Gegenwart von KJ, KJO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Lösungsmittel: Alkohol (96%). Zusätze: 200 ccm Wasser, wechselnde Mengen 10prozent. KJ-Lösung, 10 ccm 8prozent. KJO_3 -Lösung, Überschuß an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Versuchsdauer: 30'.

Vers.-Nr.	Einwage in g	Jodatmenge in ccm 10%	Angew. ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Verbrauch an ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{g}$
Versuchsmaterial: Ölsäure					
1	0,1572	5	7,96	0,71	4,55
2	0,1444	20	11,20	1,11	7,69
3	0,1440	45	11,20	1,14	7,90
Versuchsmaterial: Linolsäure					
4	0,1448	5	7,96	0,86	4,58
5	0,1442	20	11,20	1,00	6,92
6	0,1471	45	11,20	1,06	7,20
Versuchsmaterial: Ricinolsäure					
7	0,1494	5	7,96	1,34	8,95
8	0,1436	20	11,20	1,40	9,43
9	0,1446	45	11,20	1,48	9,88

Versuchsreihe 4

Einfluß der Jodatkonzentration auf den $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Verbrauch emulgierter höherer Fettsäuren bei Gegenwart von KJ, KJO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Lösungsmittel: Alkohol (96%). Zusätze: 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 Prozent. KJ-Lösung, wechselnde Mengen 8 Prozent. KJO_3 -Lösung, Überschuß an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Versuchsdauer: 80'.

Vers.-Nr.	Einwage in g	Jodatmenge in ccm 8%	Angew. ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Verbrauch an ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{g}$
Versuchsmaterial: Ölsäure					
1	0,1572	5	7,96	0,71	4,55
2	0,1486	20	11,09	1,02	6,90
3	0,1515	50	11,09	1,28	8,46
4	0,1515	100	11,09	1,75	11,52
5	0,1580	150	11,09	1,80	11,37
Versuchsmaterial: Linolsäure					
6	0,1448	5	7,96	0,66	4,58
7	0,1521	20	11,09	1,13	7,41
8	0,1462	50	11,09	1,30	8,90
9	0,1412	100	11,09	1,59	11,25
10	0,1503	150	11,09	1,68	11,19
Versuchsmaterial: Ricinolsäure					
11	0,1494	5	7,96	1,34	8,95
12	0,1666	20	11,09	1,56	9,87
13	0,1400	50	11,09	1,60	11,42
14	0,1445	100	11,09	1,72	11,94
15	0,1474	150	11,09	1,75	11,84

Versuchsreihe 5

Einfluß der Versuchsdauer auf den $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Verbrauch emulgierter höherer Fettsäuren bei Gegenwart von KJ, KJO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Lösungsmittel: Alkohol 96%. Zusätze: 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 Prozent. KJ-Lösung, 10 ccm 8 Prozent. KJO_3 -Lösung, Überschuß an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Vers.-Nr.	Einwage in g	Versuchsdauer	Angew. ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Verbrauch an ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{g}$
Versuchsmaterial: Ölsäure					
1	0,1464	sofort	8,12	0,21	1,44
2	0,1469	5 Min.	8,12	0,45	3,09
3	0,1466	15 "	8,12	0,56	3,81
4	0,1432	30 "	7,32	0,58	4,06
5	0,1598	24 Stdn.	8,12	1,10	6,88

Versuchsreihe 5 (Fortsetzung)

Vers.-Nr.	Einwage in g	Versuchsdauer	Angew. ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₅	Verbrauch an ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₅	ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₅ /g
Versuchsmaterial: Linolsäure					
6	0,1460	sofort	8,12	0,18	1,20
7	0,1497	5 Min.	8,12	0,42	2,82
8	0,1480	15 „	8,12	0,52	3,50
9	0,1540	30 „	7,82	0,65	4,24
10	0,1478	24 Std.	8,12	0,98	6,62
Versuchsmaterial: Ricinolsäure					
11	0,1484	sofort	8,12	0,48	2,89
12	0,1491	5 Min.	8,12	0,67	4,52
13	0,1498	15 „	8,12	1,04	6,94
14	0,1545	30 „	9,44	1,86	8,80
15	0,1458	24 Std.	8,12	1,86	12,77

Versuchsreihe 6 und 6a

Vergleich der jodometrischen Grenzwerte verschiedener höherer Fettsäuren unter gleichen Bedingungen.

Lösungsmittel: 10 ccm Alkohol (96%). Zusätze: 200 ccm Wasser, 10 ccm 10 prozent. KJ-Lösung, 10 ccm 3 prozent. KSO₃-Lösung, Überschuß an Na₂S₂O₅. Versuchsdauer: 90'.

Vers.-Nr.	Versuchsmaterial	Einwage in g	Verbrauch an ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₅	ccm n/10-Na ₂ S ₂ O ₅ /g
1	Laurinsäure . . .	0,1491	0,92	6,15
2	Ölsäure	0,1489	0,62	4,14
3	Oktadecensäure . .	0,1616	0,71	4,42
4	Elaidinsäure . . .	0,1521	0,61	3,97
5	Stearolsäure . . .	0,1482	0,68	4,61
6	Linolsäure	0,1504	0,65	4,24
7	Eruksäure	0,1454	0,42	2,91
8	Ricinolsäure . . .	0,1482	1,85	9,10
9	Dioxy-stearinsäure (9, 10)	0,1580	2,14	13,98
10	Trioxystearinsäure (9, 10, 12) . .	0,1479	2,59	17,50

Versuchsreihe 6a

[In folgenden Versuchen wurde zur Herstellung der Emulsion statt 200 ccm Wasser 200 ccm Alkohol (50%) angewendet.]

1	Stearinsäure . . .	0,0552	0,86	15,60
2	Dioxy-stearinsäure (9, 10)	0,0498	1,43	28,73
3	Trioxystearinsäure (9, 10, 12) . .	0,0591	2,13	36,00

zu erhalten, die in bestimmtem Zusammenhang mit ihrer Konstitution stehen. Sämtliche Zusätze und die Versuchsdauer wurden möglichst konstant gehalten und vor allem ein Thiosulfatzusatz gewählt, der, entsprechend Fig. 1, bereits Konstanz der Werte anzunehmen gestattete. Bei den geschilderten Versuchen erwies sich ein solcher von 10—15 ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung als zweckmäßig. Sonst wurde die Kolthoffsche Vorschrift im Prinzip eingehalten.

Es zeigt sich nun, daß bei fünf hydroxylfreien Fettsäuren gleicher Kohlenstoffanzahl (Ölsäure, Oktadezensäure, Elaidinsäure, Stearolsäure, Linolsäure) unabhängig vom Sättigungsgrad Werte erzielt wurden, die im großen und ganzen als übereinstimmend angenommen werden können. Laurin- und Erukasäure ergeben, entsprechend der höheren bzw. niedrigeren Säurezahl, einen höheren bzw. niedrigeren Wert, so daß man fast von einer „jodometrischen Säurezahl“ sprechen könnte, wenn nicht, wie aus den weiteren Beispielen der Versuchsreihe 6 zu entnehmen ist, auch vorhandene Hydroxylgruppen zur Geltung kämen. Diese bewirken eine entsprechende Steigerung des Thiosulfatverbrauches, welche außerdem ihrer Anzahl proportional ist. Da Stearinsäure, die ebenfalls mit ihren beiden Oxysäuren verglichen werden sollte, unter den sonst angewandten Bedingungen nicht emulgierbar ist, wurde eine niedrigere Einwage und zur Emulgierung 50 Prozent Alkohol gewählt. Versuchsreihe 6a zeigt auch in diesem Falle ein ähnliches Verhältnis.

Schließlich wurden noch einige Versuche angestellt, die jodometrische Säuremessung nach Kolthoff auch bei der Jodzahlschnellmethode anzuwenden. Das Ergebnis ist in Versuchsreihe 7 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Säurewerte gerade um den Betrag höher sind, als der unter diesen Umständen zur Geltung kommenden jodometrischen Säurewirkung der emulgierten Fettsäuren entspricht. Bei neutralen Ölen ergibt sich keinerlei Steigerung der normalen Säurewerte. Es tritt demnach auch beim Ricinusöl bei der Durchführung der Jodzahlschnellmethode keine Verseifung ein.

Meinem verehrten, leider viel zu früh verstorbenen Lehrer, Professor Dr. M. Margosches, ferner seinem ehemaligen Assi-

stenten Herrn Dr. Karl Fuchs bin ich für manchen im Verlaufe dieser Arbeit erteilten wertvollen Rat zu außerordentlichem Danke verpflichtet.

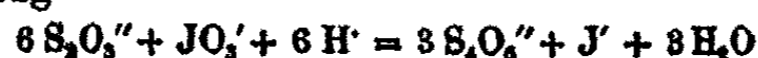
Versuchsreihe 7

Bestimmung der bei der Jodzahlsehnellmethode entstehenden Säure nach Kolthoff, mit Berücksichtigung des durch die Fettsäuren allein unter den gegebenen Bedingungen verursachten Thiosulfatverbrauches.

Vers.-Nr.	Versuchsmaterial	Einwage	Verbrauch an ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Jodzahl	Gesamtsäure in ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Säureabzug in ccm n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Gesamtsäure in %	Jodwasserstoffsäure in %
1	Ölsäure, technisch	0,1780	11,54	84,7	6,66	0,71	57,7	51,6
2	Ölsäure, chem. rein	0,1496	10,67	89,8	5,97	0,61	55,9	50,2
3	Oktadezensäure	0,1471	10,58	90,9	6,05	0,67	57,5	51,1
4	Elaidinsäure	0,1507	10,41	87,7	5,82	0,62	55,9	50,1
5	Linolsäure	0,1200	17,18	131,2	9,39	0,50	54,8	51,9
6	Ricinosäure	0,1476	10,46	89,9	8,26	1,34	79,0	66,8
7	Ricinusöl (neutral)	0,1544	11,11	91,3	7,51	—	67,6	67,6
8	Mohnöl (neutral)	0,1006	10,31	130,2	5,20	—	51,3	51,3

Zusammenfassung

1. Es wurde gezeigt, daß für die Kolthoffsche Methodik der quantitativen jodometrischen Messung schwacher Säuren die Gleichung



angenommen werden kann und dies dadurch gestützt, daß auch bei Abwesenheit von KJ Thiosulfat verbraucht wird, allerdings mehr, als der Theorie entspricht. Letztere Feststellung deckt sich mit der von Walker bei der Einwirkung von Jodsäure auf Thiosulfat gewonnenen.

2. Die jodometrische Säuremessung kann bei ungesättigten Säuren angewendet werden, da durch den Jodkalizusatz Bildung und Anlagerung von unterjodiger Säure verhindert wird.

3. Wird eine Emulsion von Ölsäure oder Ricinolsäure mit Jodid-Jodatlösung versetzt, tritt eine kaum meßbare Jodausscheidung ein. Der bei Anwendung der Jodzahlschnellmethode auf Rizinolsäure feststellbare, abnormal hohe Säurewert ist daher nur durch Abspaltung bereits angelagerten Halogens, ähnlich wie bei den Harzsäuren, erklärlich.

4. Wird die Kolthoffsche Methodik der jodometrischen Säuremessung auf Emulsionen höherer Fettsäuren angewendet, ergibt sich ein Thiosulfatverbrauch, welcher von der Versuchsdauer und der Konzentration sämtlicher Reaktionsteilnehmer abhängig ist.

5. Bei Anwendung eines genügend großen Thiosulfatüberschusses und genauer Einhaltung aller anderen Versuchsbedingungen werden Säurewerte erhalten, die bei ein und demselben Produkt nahezu konstant sind. Sie sind dem Kohlenstoffgehalt umgekehrt proportional, vom Ungesättigtheitsgrad unabhängig und werden durch Hydroxylgruppen, entsprechend ihrer Anzahl gesteigert.

6. Wird bei der Jodzahlschnellmethode die Kolthoffsche Säurebestimmungsmethodik angewendet, ergeben sich bei Fettsäuren, im Gegensatz zu Neutralölen, wesentlich höhere Säurewerte, die bei Berücksichtigung der unter diesen Bedingungen zur Geltung kommenden Fähigkeit der Fettsäuren, Thiosulfat zu verbrauchen, rechnerisch auf die normalen Zahlen reduziert werden können.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Heidelberg

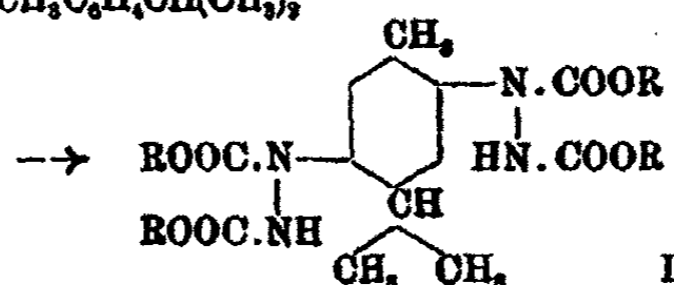
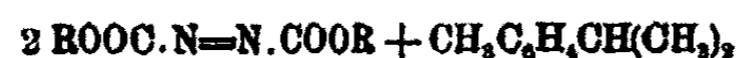
Über Anlagerungsreaktionen der Azodicarbonsäureester

Von R. Stollé und W. Reichert

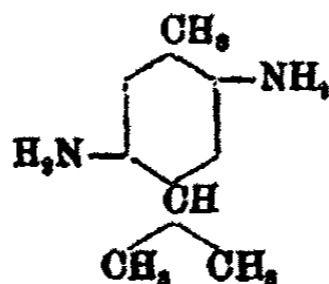
(Eingegangen am 7. Juni 1929)

Die von K. Leffler¹⁾ und später von G. Adam²⁾ ausgeführten Versuche, Azodicarbonsäureester mit solchen Verbindungen unter Vermittlung von Kondensationsmitteln zusammenzulagern, die ohne letztere nicht oder sehr langsam reagieren, wurden durch einige andere Anlagerungsreaktionen erweitert.

Cymol lagert sich mit zwei Molekülen Azodicarbonsäuredimethyl- und -diäthylester unter Bildung von Bis-[dicarboxymethylhydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol bzw. Bis-[dicarboxäthylhydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol zusammen



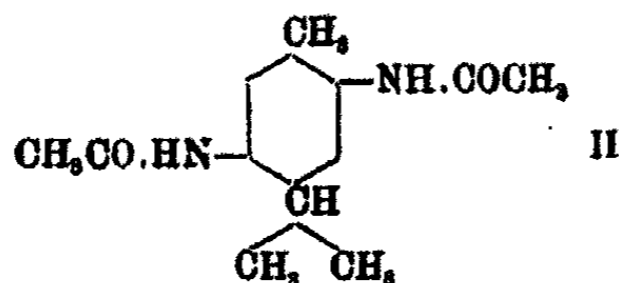
Der Beweis der Anlagerung in 2,5-Stellung wurde durch Überführung in Diamino-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol



¹⁾ R. Stollé u. K. Leffler, B. 57, 1061 (1924); K. Leffler, Über Anlagerungsreaktionen mit Azodibenzoyl und Azodicarbonsäureester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

²⁾ Dies. Journ. [2] 111, 167 (1925); G. Adam, Über Anlagerungsreaktionen des Azodicarbonsäureesters. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925.

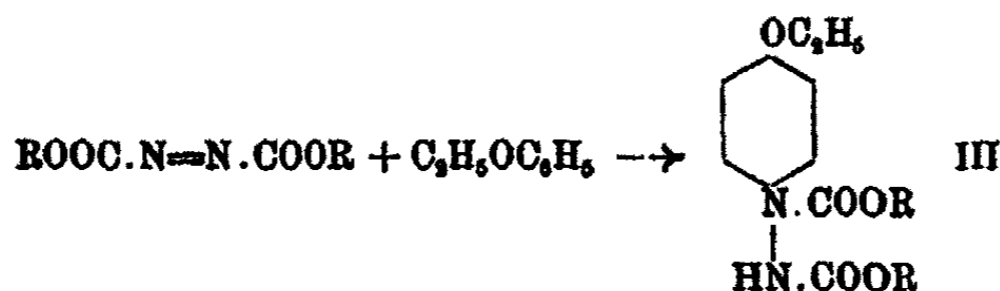
und dessen Diacetylderivat Bis-[acetylamino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol erbracht



Da O. Diels die Kondensation von Azodicarbonsäureestern mit Phenolen, anscheinend aber nicht die mit Phenoläthern, geglückt ist, wurden weiter Phenetol und Anisol zu den Anlagerungsversuchen gewählt.

Die hierbei, sowie bei der Zusammenlagerung von Cymol mit Azodicarbonsäureester entstehenden Hydrazinabkömmlinge sind gegen Salzsäure, auch in der Hitze, sehr beständig, so daß die Abspaltung der Carboxalkylgruppen nicht gelingt. Bei Anwendung von starker Jodwasserstoffsäure werden nur die entsprechenden Aminoverbindungen gewonnen.

Phenetol wird von Azodicarbonsäuredimethyl- und -diäthylester unter Bildung von Dicarboxymethylhydrazino-4-phenetol bzw. Dicarboxäthylhydrazino-4-phenetol



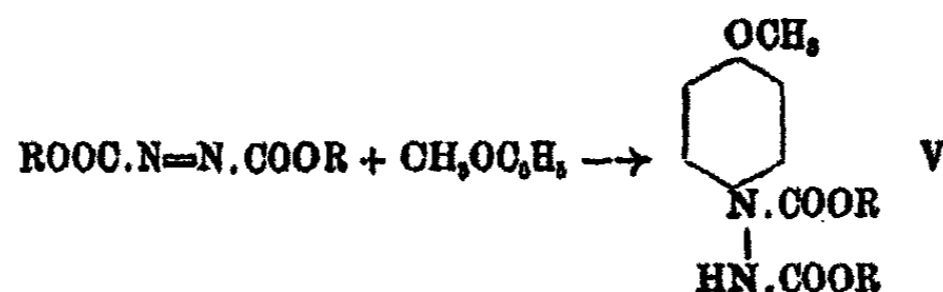
angelagert.

Die Anlagerung in 1,4-Stellung wird durch das bei der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig entstehende p-Aminophenol (als Dibenzoyl-p-aminophenol



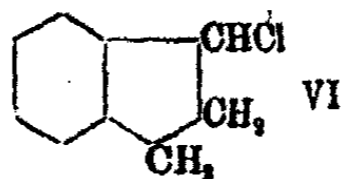
gekennzeichnet) erwiesen.

Anisol lagert sich an Azodicarbonsäuredimethylester unter Bildung von Dicarboxymethylhydrazino-4-anisol an



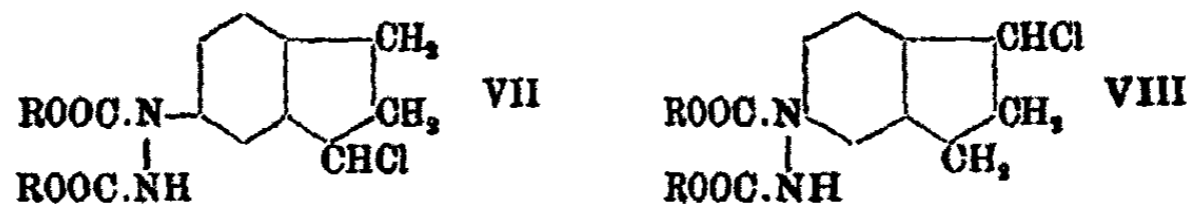
Die Anlagerung ist entsprechend der für Dicarboxalkylhydrazino-4-phenetol erwiesenen Konstitution in 1,4-Stellung anzunehmen.

Die von O. Diels¹⁾ ausgeführte Zusammenlagerung von Inden mit Azodicarbonsäureester ohne Kondensationsmittel beanspruchte längere Zeit (etwa einen Monat). Bei dem Versuch, die Zusammenlagerung durch Einfluß von Chlorwasserstoff zu beschleunigen, wirkte letzterer auf Inden unter Bildung von α -Chlorhydrinden ein²⁾



so daß ein Anlagerungsprodukt erhalten wurde, das als Abkömmling des α -Chlorhydrindens angesprochen werden muß.

Da eine Zusammenlagerung gesättigter Verbindungen mit Azodicarbonsäureester bislang noch nicht beobachtet worden ist, wie auch die später erörterte Verkochung von Azodicarbonsäureester in Dekalin zeigt, ist eine Zusammenlagerung des Benzolkerns im Inden mit Azodicarbonsäureester anzunehmen, wohl im Sinne einer der nachstehenden Formeln



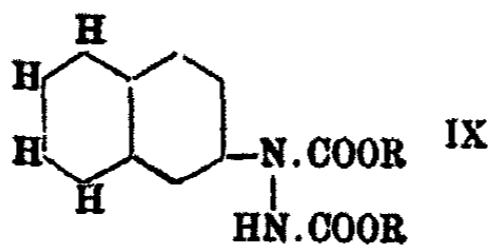
Versuche, durch Behandlung des Anlagerungsproduktes mit konzentriertem Ammoniak oder Natriumäthylat ein salzsäurefreies Produkt zu erhalten, führten nicht zum Ziel.³⁾

¹⁾ Ann. Chem. 450, 241 (1926).

²⁾ Vgl. Ber. 44, 1444 (1911).

³⁾ Vgl. Chem. Zentralbl. 1924, I, 1785; 1926, I, 1168.

Auch bei der Zusammenlagerung von Tetralin mit Azodicarbonsäure-dimethyl- und -diäthylester wurden Hydrazin-Abkömmlinge erhalten, denen nach den bei der Anlagerung von Azodicarbonsäureestern an Toluol und Brombenzol gemachten Erfahrungen¹⁾ wohl die Formel



zukommt.

Versuchsteil

Bis-[di-(carboxy-methyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (I)

wurde durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure zu einem gekühlten Gemisch von Cymol (25 MM.) und Azodicarbonsäure-dimethylester (50 MM.) erhalten. Aus Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 220°.

0,1481 g gaben 0,2645 g CO₂ und 0,0819 g H₂O.

0,1528 g „ 17,4 ccm N₂ bei 14° und 757,5 mm.

Berechnet für C₁₈H₂₆O₆N₄:

	Berechnet	Gefunden:
C	50,67	50,41 %
H	6,15	6,40 „
N	18,14	18,34 „

Der Ester ist wenig in heißem Wasser und Äther, leicht in Alkohol löslich und läßt sich andererseits auch durch Einwirkung von Azodicarbonsäure-dimethylester auf Cymol nach Zusatz von einigen Körnchen Jod bei Wasserbadtemperatur bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff gewinnen.

Der Ester lieferte bei Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoffsäure, Reduktion des ausgeschiedenen Jods durch Schwefelwasserstoff und Acetylierung Bis-[acetylamino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (II) vom Schmp. 257°, das durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe²⁾ (257°) als solches sichergestellt wurde.

¹⁾ Ber. 57, 1083 (1924).

²⁾ P. Kehrman u. J. Messinger, Ber. 23, 3558 (1890).

Bis-[di-(carboxäthyl)-hydrazino]-2,5-methyl-1-isopropyl-4-benzol (I)

aus Azodicarbonsäure-diäthylester und Cymol mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus Alkohol feine Nadelchen vom Schmp. 192°.

0,1896 g gaben 20,0 ccm N₂ bei 20° und 746 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₃₄ O ₆ N ₄ :		Gefunden:
N	11,61	11,78%

Der Ester ist nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Di-carboxymethyl-hydrazino-4-phenetol (II)

aus Azodicarbonsäure-dimethylester und Phenetol in gekühlter ätherischer Lösung auf Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure, oder aus dem Gemisch der beiden Bestandteile nach Zusatz einiger Körnchen Jod beim Einleiten von Chlorwasserstoff. Aus Wasser weiße, seidige Nadelchen vom Schmp. 185°.

0,1562 g gaben 0,8074 g CO₂ und 0,0874 g H₂O.

0,1204 g „ 10,85 ccm N₂ bei 18° und 761 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₆ N ₂ :		Gefunden:
C	53,71	53,67%
H	6,01	6,26 „
N	10,45	10,61 „

Der Ester ist in heißem, weniger in kaltem Wasser, in Äther und in Alkohol löslich. Die heiße wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung erst nach Zusatz von Natronlauge. Die alkoholische Lösung wird durch Pergrelonlösung gelb gefärbt, wohl unter Abspaltung einer Carbmethoxygruppe und Oxydation zur Azoverbindung.

Di-carboxäthyl-hydrazino-4-phenetol (III)

wurde nach den für den Methylester gegebenen Vorschriften dargestellt. Feine weiße Nadelchen vom Schmp. 81° aus Alkohol, die ziemlich schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser löslich sind, im übrigen denen des Methylesters entsprechende Eigenschaften zeigen.

0,1486 g gaben 11,85 ccm N₂ bei 15° und 752 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O ₆ N ₂ :		Gefunden:
N	9,46	9,52%

Das durch Spaltung mit Jodwasserstoff-Eisessig gewonnene p-Aminophenol wurde nach Schotten-Baumann in das Dibenzoylderivat (IV), Nadelchen (nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig) vom Schmp. 237°, übergeführt und durch Schmelzpunkt einer Mischprobe¹⁾ und Eigenschaften als solches sichergestellt.

Di-carboxymethyl-hydrazino-4-anisol (V)

wurde durch Zusammenlagerung von Azodicarbonsäure-dimethylester und Anisol unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoff in Gegenwart von etwas Jod gewonnen. Aus Alkohol weiße Nadelchen vom Schmp. 99°.

5,110 mg gaben 9,775 mg CO₂ und 2,640 mg H₂O.
0,1812 g „ 18,8 ccm N₂ bei 21° und 748 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₆ N ₂ :		Gefunden:
C	51,95	52,17 %
H	5,56	5,78 „
N	11,03	11,28 „

Der Ester ist in heißem, kaum in kaltem Wasser, in Äther und in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Anlagerungsprodukt von Inden an Azodicarbonsäure-dimethylester (VII bzw. VIII?)

In ein Gemisch von 3,6 g (25 MM.) Azodicarbonsäure-dimethylester und 2,9 g (25 MM.) Inden wurde, nach Zusatz von einigen Körnchen Jod, trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei unter Erwärmung ein zähflüssiges Produkt entstand. In wenigen Kubikzentimetern absolutem Äther gelöst, schied sich nach eintägigem Stehen ein kristalliner Niederschlag ab, der abgesaugt, mit wenig Äther gedeckt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das erhaltene weiße Krystallpulver schmilzt bei 138°. Ausbeute 2,3 g (9 MM.).

4,365 mg gaben 8,410 mg CO₂ und 1,990 mg H₂O.
0,1986 g „ 17,2 ccm N₂ bei 22° und 748 mm.
0,2100 g „ 0,1089 g AgCl.

¹⁾ Das Vergleichspräparat wurde nach Hinsberg, Ann. Chem. 254, 256 (1889) gewonnen.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
C	52,24	52,55 %
H	5,06	5,10 „
N	9,37	9,55 „
Cl	11,87	12,24 „

Der Ester ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Anlagerungsprodukt von Inden an Azodicarbonsäure-diäthylester (VII bzw. VIII?)

Dasselbe wurde, ausgehend von Azodicarbonsäure-diäthylester, unter den gleichen Bedingungen, wie bei vorstehendem Versuch beschrieben, gewonnen. Aus Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 111° .

0,1608 g gaben 12,8 ccm N_2 bei 28° und 746 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_2Cl$:		Gefunden:
N	8,58	8,80 %

Der Ester ist nicht in Wasser, ziemlich in Äther und in heißem Alkohol löslich.

Anlagerungsprodukt von Tetralin an Azodicarbonsäure-dimethylester (IX)

Azodicarbonsäure-dimethylester wurde mit einem Überschuß von Tetralin einige Stunden am Steigrohr erhitzt. Die nach dem Erkalten gebildete krystallinische Ausscheidung lieferte, abgesaugt, mit wenig Alkohol gedeckt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 136° .

0,1554 g gaben 0,2452 g CO_2 und 0,0945 g H_2O .

0,1781 g „ 16,1 ccm N_2 bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_2$:		Gefunden:
C	60,48	60,58 %
H	6,52	6,80 „
N	10,07	10,24 „

Der Ester ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Das Anlagerungsprodukt von Tetralin an Azodicarbonsäure-diäthylester (VIII)

wurde, wie bei vorstehendem Versuch beschrieben, ausgehend von Azodicarbonsäure-diäthylester erhalten, wobei wohl wegen der größeren Löslichkeit in Tetralin Ausscheidung erst nach längerem Stehen stattfand. Das aus Alkohol gewonnene weiße Krystallpulver schmilzt bei 106°.

0,1482 g gaben 12,1 ccm N₂ bei 21° und 749 mm.

Berechnet für C₁₆H₂₀O₄N₂:

N 9,18

Gefunden:

9,81 %

Der Ester ist nicht in Wasser, leicht in Äther und in heißem Alkohol löslich.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

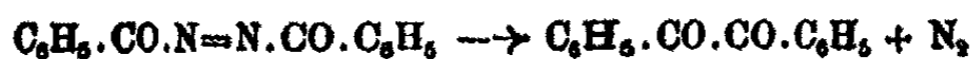
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Zur thermischen Zersetzung des Azodibenzoyls und Azodicarbonsäure-dimethylesters

Von R. Stollé und W. Reichert¹⁾

(Eingegangen am 11. Juni 1929)

R. Stollé²⁾ hat beim Eintragen von Azodibenzoyl in einen auf 200—300° erhitzten Kolben Benzil, wenn auch in geringer Ausbeute,



erhalten.

R. Stollé und J. Holzapfel³⁾ haben dann die Zersetzung von Azodibenzoyl beim Verkochen in Xylollösung untersucht und dabei unter Entwicklung von nur 87% Stickstoff die Bildung von Benzil, Tribenzoylhydrazin, Diphenylfurodiazol und Benzoesäure festgestellt.

Gelegentlich der Untersuchungen über die thermische Spaltung der Acyl-azo-triphenylmethane haben H. Wieland und vom Hove⁴⁾ auch die des Azodibenzoyls durch Erhitzen in Lösungsmitteln durchzuführen versucht.

Azodibenzoyl, in Petroläther erhitzt, blieb unverändert. In siedendem Xylol erfolgte Abspaltung von 25—30% des Stickstoffs: aus der Lösung wurden Dibenzoylhydrazin und Spuren Benzaldehyd erhalten.

Wir haben zunächst Azodibenzoyl in höher siedenden Lösungsmitteln verkocht. Als solche wurden Dekalin (Siede-

¹⁾ Vgl. W. Reichert, Über Anlagerungs- und Zersetzungsreaktionen des Azodibenzoyls und des Azodicarbonsäureesters. Inaug.-Diss. Heidelberg 1928.

²⁾ Ber. 45, 277 (1912).

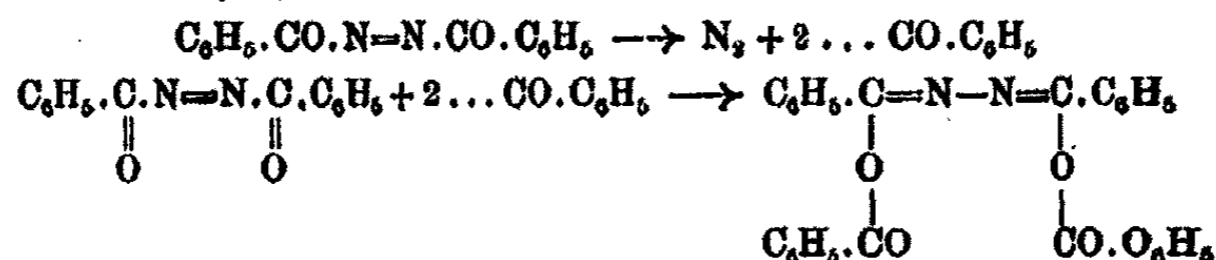
³⁾ Über die Darstellung und Reaktionen von Azoacidylverbindungen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1909.

⁴⁾ Ann. Chem. 446, 47 (1926).

punkt 188°), Tetralin (Siedep. 205°) und Naphthalin (Siedepunkt 218°) verwandt.

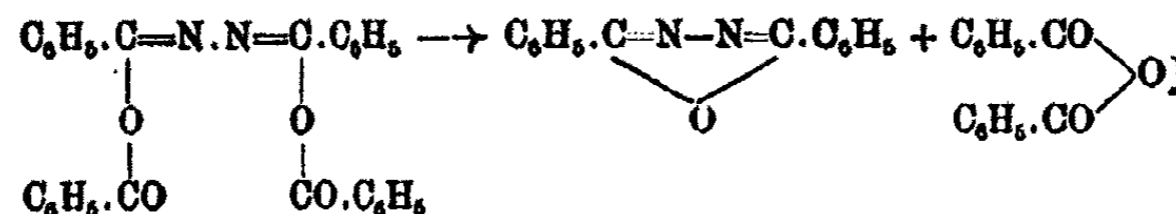
Die Verkochungen führten zur Abspaltung von 50% des Stickstoffs unter Bildung von Diphenylfurodiazol und Benzoesäureanhydrid.¹⁾

Der Reaktionsverlauf ist so zu deuten, daß die unter Stickstoffabspaltung auftretenden Benzoylreste sich an unzersetztes Azodibenzoyl, wohl in 1,6-Stellung, unter Bildung von Tetrabenzoylhydrazin

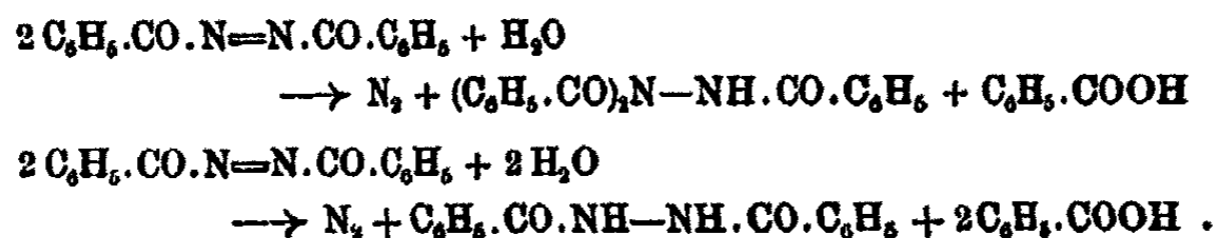


anlagern, da dieses bei der Verkochung in Tetralin noch in geringen Mengen nachgewiesen wurde.

Bei hoher Temperatur zerfällt dann Tetrabenzoylhydrazin in Diphenylfurodiazol und Benzoesäureanhydrid²⁾



Die Bildung von Tri- und Dibenzoylhydrazin dürfte auf die Einwirkung geringer Mengen doch noch vorhandenen Wassers auf Azodibenzoyl³⁾ zurückzuführen sein im Sinne der Gleichungen



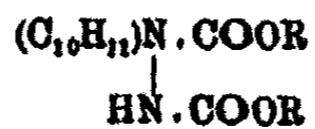
Versuche, Azodiacidylverbindungen im Hochvakuum in Dampf überzuführen und diesen zu zersetzen, sind im Gange.

¹⁾ Vgl. Z. f. angew. Chem. 40, 604 (1927); Sitzungsber. der Chem. Ges. Heidelberg.

²⁾ R. Stollé u. A. Benrath, dies. Journ. [2] 70, 275, Anm. (1904); J. Holzappel, Inaug.-Diss. Heidelberg 1909, S. 19.

³⁾ R. Stollé u. A. Benrath, dies. Journ. [2] 70, 265 (1904).

Azodicarbonsäure-dimethylester erwies sich als viel beständiger als Azodibenzoyl und erleidet, in Dekalin erhitzt, keine Zersetzung. Auch die Verkoehung in Tetralin führt nicht unter Abspaltung von Stickstoff zur Zersetzung des Esters, sondern, wie erwähnt¹⁾, zu einem Anlagerungsprodukt des Tetralins an diesen



Azodicarbonsäure-dimethylester, in Naphthalin längere Zeit bis zum Sieden des letzteren erhitzt, gab etwa 65—70% seines Stickstoffs ab. Als Zersetzungsprodukte wurden in der Hauptsache Kohlenoxyd und Kohlensäure-dimethylester neben wenig Oxalsäure-dimethylester nachgewiesen. Die eingehendere Untersuchung, zumal auch in bezug auf Zwischenbildung eines Anlagerungsproduktes, steht noch aus.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 123, 80 (1929).

22-57

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der
Wissenschaften zu München

Ein Beitrag zur Darstellung der Luminophore

7. Mitteilung

Von L. Vanino und M. Prem

(Eingegangen am 14. Juni 1929)

Breteau veröffentlichte seinerzeit in den Comptes rendus¹⁾ eine Arbeit über die Herstellung eines violetten Leuchtsteines, in der er die Ansicht vertritt, daß es zweckmäßig sei, die leuchterregenden Beimengungen, wie z. B. Wismut, erst der vorher geglühten Grundmasse, aus Calciumcarbonat und Schwefel bestehend, beizumischen, und ferner stellt er die Behauptung auf, daß die Flußmittel, als welche er Natriumcarbonat und Natriumchlorid verwendete, überflüssig seien.

Diese Ansicht widerspricht fast durchweg den Anschauungen neuerer Forscher, insbesondere auch der von Lenard und Klatt, und wir stellten uns daher zur Aufgabe, festzustellen, ob Breteaus Behauptungen begründet seien.

Versuche, bei denen die Breteauschen Angaben genau befolgt wurden, ergaben die Haltlosigkeit des ersten Vorschlages. Es zeigte sich nämlich, daß der Zusatz der leuchterregenden Beimengungen zur vorher geglühten Grundmasse keineswegs zweckmäßig ist, da, wie verschiedene Versuche zeigten, mit einem sofortigen Zusatze ein weit größerer Leuchteffekt erzielt wurde. Bei der Verwendung der Soda und des Kochsalzes als Flußmittel, welches seinerzeit Verneuil²⁾ empfahl, zeigte sich keine besondere Verbesserung des Leuchteffektes. Daß aber die Flußmittel zur leichteren Schmelzbarkeit der Masse beitragen und gewisse, wie insbesondere Lithiumsalze, den Leuchteffekt erhöhen, steht außer allem Zweifel.

¹⁾ Compt. rend. 161, 782 (1915).

²⁾ Compt. rend. 104, 501 (1887).

Daß Vanadin an Stelle von Wismut nicht zweckmäßig ist, wie Breteau erwähnt, konnten wir bestätigen. Dagegen empfiehlt sich die Anwendung von Calciumoxyd weit mehr als die Verwendung von Calciumcarbonat, das Breteau vorzieht. Auch ist es überflüssig, die Mischung 2 Stunden zu erhitzen. Ein $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen genügt vollständig. Breteau schreibt ferner, daß ein langsames Abkühlen am Platze sei. Nach dem Urteile bedeutender Forscher, die sich mit dieser Materie beschäftigt haben, ist das Nachleuchten der Luminophore um so besser, je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit ist. Darauf haben schon Lenard und Klatt und Waentig hingewiesen.

Anschließend an diese Ausführung möchten wir erwähnen, daß die Cerosalze einen sehr günstigen Einfluß im Verein mit Wismutsalzen hervorrufen.

Eine Mischung, bestehend aus

CaO	20,0
S	6,0
Li ₂ CO ₃	2,0
Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	2,0 (0,5 : 100 Alkohol)
Ce(NO ₃) ₃	2,0 (0,5 : 100 Wasser)

ergab einen prächtigen Leuchteffekt mit warmem violetten Ton. Das Erhitzen erfolgte durch Einsetzen der Masse in den stark glühenden Rösslerofen. Glühdauer 15 Minuten.

Dabei ergab sich beim Studium dieser Komposition, daß die Verwendung von kolloidem Wismut und die Anwendung von mehr Cerosalz nicht zu empfehlen ist. Auch eignet sich als Flußmittel Lithiumcarbonat oder -sulfat allein viel besser, als ein Gemisch von Natrium-, Kalium- und Lithiumsulfat.

Weitere Versuche ergaben, daß ein Ersatz des Cerosalzes durch Urannitrat einen mattvioletten Ton hervorruft, und das mit Wolframtrioxyd ein grüngelb leuchtendes Produkt erzielt wird. Ein teilweiser Ersatz des Calciumoxyds durch Strontiumhydroxyd oder Bariumoxyd zeitigte keinen Vorteil. Durch Strontiumhydroxyd im Verhältnis 10 Ca : 10 Sr wurde die Masse hellblau. Durch Bariumoxyd im Verhältnis 15 Ca : 5 Ba grünweiß.

Bei verschiedenen anderen Versuchen ergab sich die überraschende Tatsache, daß bei gewissen Mischungen in wenigen Minuten die interessante Erscheinung der Phosphorescenz auf-

tritt. Als Versuchsobjekte kamen folgende Mischungen zur Verwendung:

I. Violett		II. Gelb	
CaO	20,0	SrCO ₃	50,0
S	8,0	S	15,0
Li ₂ CO ₃	2,0	NaCl	0,25
Bi(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	2,0 (0,5 : 100 Alkohol)	Na ₂ CO ₃	1,0
		MnSO ₄	0,1

An Stelle des Carbonats wurde noch Strontiumoxyd verwendet, an Stelle beider Strontiumthiosulfat, dieses aber ohne Schwefelzugabe, da es sich bekanntlich beim Erhitzen in Strontiumsulfid und -sulfat verwandelt:

III. Tieforange	
BaCO ₃	40,0
S	8,0
Li ₂ CO ₃	1,0
Rb ₂ CO ₃	0,47

Auch bei dieser Mischung wurde an Stelle des Carbonats noch das Oxyd und das Thiosulfat in Anwendung gebracht.

Die Ergebnisse, welche nach einer Erhitzungsdauer von 5, 10, 15 und wenn nötig, 30 und 45 Minuten erzielt wurden, mögen die folgende Tabelle zeigen. Die Menge des jeweils erhitzten Pulvers betrug 12 g. Das Erhitzen der Masse erfolgte wieder im Rösslerofen. Setzt man die Masse in den glühenden Ofen, bedarf die Reaktion etwa die Hälfte der angegebenen Zeit. Letztere Ausführung empfiehlt sich besonders in der Vorlesung.

Tabelle

(Die am besten leuchtenden Produkte sind unterstrichen)

Nach	CaO violett	BaCO ₃ tieforange	BaO orange	SrCO ₃ gelb	SrO gelbgrün	SrS ₂ O ₃ gelbl.weiß
5 Min.	deutliche Phosphorescenz	keine Phosph.	merkliche Phosph.	nur an einzelnen Stellen Phosph.	<u>prächtige Phosph.</u>	—
10 Min.	bereits gute Phosph.	merkliches Leuchten	bessere Phosph.	deutliche Phosph.	sehr gute Phosph.	—
15 Min.	<u>volle Phosph.</u>	besseres Leuchten	<u>volle Phosph.</u>	<u>volle Phosph.</u>	sehr gute Phosph.	sehr schwaches Leuchten

Tabelle (Fortsetzung)

Nach	CaO violett	BaCO ₃ tieforange	BaO orange	SrCO ₃ gelb	SrO gelbgrün	SrS ₂ O ₈ gelbl.weiß
30 Min.	keine bessere Phosph.	<u>volle</u> Phosph.	gute Phosph., aber nicht so gut wie bei 15 Min.	gutes Leuchten, aber nicht so gut wie bei 15 Min.	—	sehr schwaches Leuchten
45 Min.	—	—	—	weniger gut wie bei 15 und 30 Min.	—	—

Bariumthiosulfat empfiehlt sich nicht zur Darstellung.

Wenn im allgemeinen zur Herstellung von Handelsprodukten ein längeres Erhitzen empfohlen wird, so geschieht dieses hauptsächlich deswegen, weil anscheinend solche Produkte eine größere Beständigkeit zeigen. Die Experimente werden fortgesetzt.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt in Berlin-Dahlem

Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen

III.: Synthese des Cotogenins, Protocotoins, Isoprotocotoins und Methylprotocotoins (Oxylenkotins)

Von J. Houben und Walter Fischer

(Eingegangen am 25. Juni 1929)

(Vorgetragen am 26. Oktober 1927 in der Biol. Reichsanstalt und am 16. Juli 1928 im Hofmannhause von J. Houben.)

Die Fähigkeit einer Anzahl von Nitrilen, sich ähnlich der Blausäure unter dem Einfluß von Äther-Chlorwasserstoff, Äther-Chlorwasserstoff-Zinkchlorid oder von Aluminiumchlorid-Chlorwasserstoff in Benzol mit Polyphenolen, dann mit α -Naphthol sowie Äthern der Monophenole unter Erzeugung von Ketimiden zu kondensieren, hat schon in über 70 Arbeiten Verwertung gefunden, wenn wir die Übertragung der Reaktion auf Pyrrolderivate (Hans Fischer) und Indolabkömmlinge (Seka) hinzurechnen.¹⁾ Sie ist zur Synthese von jetzt rund

¹⁾ K. Hoesch u. M. Schulze, Ber. 48, 1122 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, II, 598. Hoesch u. v. Zarzecki, Ber. 50, 462 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, I, 862. Hoesch, Ber. 50, 660 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, I, 1096 (Berichtigung). E. Fischer u. Nouri, Ber. 50, 611 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, I, 1099. A. Sonn, Ber. 50, 1262 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, II, 540. A. Sonn, Ber. 50, 1292 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, II, 541. Sonn, Ber. 52, 928 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, III, 47. P. Karrer, Helv. 2, 89 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, III, 260. Karrer u. Widmer, Helv. 2, 454 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 386. Karrer, Helv. 2, 466 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 420. Karrer, Helv. 2, 486 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 426. W. K. Slater u. H. Stephen, Soc. 117, 309 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, III, 140. Karrer u. Widmer, Helv. 3, 392 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, III, 378. H. Stephen, Soc. 117, 1529 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, I, 619. Karrer u. Ferla, Helv. 4, 203 (1921); Chem. Zentralbl.

1921, I, 902. Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, E. P. 157884, Chem. Zentralbl. 1921, II, 975. K. Hugo Bauer u. F. Schoder, Arch. d. Pharm. 259, 53 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, III, 35. Karrer u. Rosenfeld, Helv. 4, 707 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 327. Ernst Späth u. K. Fuchs, Monatsh. 42, 267 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 498. Karrer, Helv. 4, 992 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 860. H. Nishikawa u. R. Robinson, Soc. 121, 889 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, III, 1170. Sonn u. Falkenheim, Ber. 55, 2975 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, I, 668. W. D. Langley u. R. Adams, Am. Soc. 44, 2820 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, I, 1091. R. I. Kaufmann u. R. Adams, Am. Soc. 45, 1744 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1184. E. Chapman u. H. Stephen, Soc. 123, 404 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, I, 1224. A. W. Chapman, Soc. 121, 1676 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, I, 1618. Hans Fischer, Weiss u. Schubert, Ber. 56, 1194 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, III, 215. R. Saka, Ber. 56, 2058 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, III, 1412. F. Krollpfeiffer, Ber. 56, 2860 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 420. J. B. Shoemith u. Haldane, Soc. 125, 118 (1924); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2698. James Allan u. Robert Robinson, Soc. 125, 2192 (1924); Chem. Zentralbl. 1925, I, 84. K. Freudenberg, Fikentscher u. Harder, Ann. Chem. 441, 157, 170, 175 (1924); Chem. Zentralbl. 1925, I, 1210. I. Kalff u. R. Robinson, Soc. 127, 181 (1925); Chem. Zentralbl. 1925, I, 1604. E. Chapman u. H. Stephen, Soc. 127, 886 (1925); Chem. Zentralbl. 1925, II, 897. F. Marsh u. H. Stephen, Soc. 127, 1638 (1925); Chem. Zentralbl. 1925, II, 1847. W. Baker u. R. Robinson, Soc. 127, 1424 (1925); Chem. Zentralbl. 1925, II, 2056. I. Kalff u. R. Robinson, Soc. 127, 1968 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 888. R. Robinson u. J. Shinoda, Soc. 127, 1978 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 889. W. Baker u. R. Robinson, Soc. 127, 1981 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, II, 890. Wilson u. Baker, Soc. 127, 2849 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 1186. W. Borsche u. C. Walter, Ber. 59, 461 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, I, 2794. E. Klarmann u. W. Figgdor, Am. Soc. 48, 808 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, II, 24. E. Klarmann, Am. Soc. 48, 791 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, II, 27. G. Barginelli, Gazz. chim. ital. 55, 945 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, II, 425. Wilson u. Baker, Soc. 1926, 1074; Chem. Zentralbl. 1926, II, 761. Junkichi Murai, Bl. Chem. Soc. Japan, I, 129 (1926); Chem. Zentralblatt 1926, II, 1853. Lehn u. Fink Inc. bzw. E. Klarmann, A. P. 1 596 618; Chem. Zentralbl. 1926, II, 1987. E. Klarmann, Am. Soc. 48, 2858 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, II, 2566. James Allan u. Robert Robinson, Soc. 1926, 2834; Chem. Zentralbl. 1926, II, 2909. Tom Heap u. R. Robinson, Soc. 26, 2836 (1926), II, 2909. J. Houben, Ber. 59, 2879 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, 739. H. Atkinson u. J. M. Heilbron, Soc. 1926, 2688; Chem. Zentralbl. 1927, I, 603. Junkichi Murai, The Science Rep. Tohokio Imp. Un. 15, 675 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, 1156. Karrer u. Biedermann, Helv. 10,

25 Naturstoffen benutzt worden.¹⁾ Es wurden mit ihrer Hilfe 9 Anthelmintika²⁾, 10 Antidiarrhoika³⁾ und mehrere Dutzend Antiseptika⁴⁾ gewonnen, von denen eines, das 2,4-Dioxydiphenyläthan, besonders gegen Typhusbazillen wirksam ist. Viele der gewonnenen Verbindungen sind durch in- und ausländische

441 (1927). M. Ishidate, Journ. Pharm. Soc. Japan 1927, Nr. 542, 47; Chem. Zentralbl. 1927, II, 251. K. Hoesch, Ber. 60, 889 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, I, 1833. J. Houben, Ber. 60, 1554 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, 1009. J. Houben u. Walter Fischer, Ber. 60, 1759—1778 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, 2287. K. Hoesch, Ber. 60, 2587 (1927); Chem. Zentralbl. 1928, I, 682. A. Korczynski u. A. Nowakowski, Bl. (4) 48, 329 (1928); Chem. Zentralbl. 1928, I, 2897. J. Houben, Ber. 61, 1597 (1928); Chem. Zentralbl. 1929, I, 1211. J. Shinoda u. S. Sato, Journ. pharm. Soc. Japan. 48, 33—35; Chem. Zentralbl. 1928, II, 49. H. Yumoto, Journ. pharm. Soc. Japan 48, 49; Chem. Zentralbl. 1928, II, 50. F. Krollpfeiffer, Ann. Chem. 462, 46; Chem. Zentralbl. 1928, II, 241. E. Späth u. H. Bretschneider, Monatsh. 49, 429; Chem. Zentralbl. 1928, II, 1829. M. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Jap. 3, 180 (1929); Chem. Zentralbl. 1928, II, 1561. P. Karrer u. N. Liechtenstein, Helv. 11, 789 (1928); Chem. Zentralbl. 1928, II, 2852. G. Zemplén, Csűrös, Gerecs u. Aczél, Ber. 61, 2486 (1928); Chem. Zentralbl. 1929, I, 640. K. W. Rosenmund u. Marg. Rosenmund, Ber. 61, 2611 (1928); Chem. Zentralbl. 1929, I, 897. J. Houben u. H. W. Wollenweber, Biochem. Zeitschr. 204, 448 (1929); Chem. Zentralbl. 1929, I, 2066. R. Robinson u. K. Venkataraman, Journ. Chem. Soc. 1929, 61; Chem. Zentralbl. 1929, I, 2187. T. Heap u. R. Robinson, Journ. Chem. Soc. 1929, 67; Chem. Zentralbl. 1929, I, 2188. W. Baker, R. Nodzu u. R. Robinson, Journ. Chem. Soc. 1929, 74; Chem. Zentralbl. 1929, I, 2188.

¹⁾ Päonol und Isopäonol, Maklurin, Phloretin, Isonaringenin, Isoaspidinol, Isocotoin, Aspidinol und Pseudoaspidinol, Aromadendrin, Fisetol, Galangin, Kämpferid, Resokämpferid, Resogalangin, Isorhamnetin, i-Brasileinabkömmling, Fisetin, Quercetin, Galanginmonomethylester, Myricetin, Protocotoin und Isoprotocotoin, Cotogenin, Methylprotocotoin, Morin, Syringetin, Gossypetin und Quercetagetin.

²⁾ Trioxy-butyro- und -isobutyro-phenon, Methyltrioxy-butyro- und -isobutyro-phenon, Dimethyltrioxy-butyro- und -isobutyro-phenon, Resiso- und Phloriso-capronophenon, Phlor-phenylacetophenon.

³⁾ Isocotoin, 2,4,6,2-, 2,4,6,4'-, 2,3,4,2'-, 2,4,2',4'-Tetraoxy-benzophenon, 2,4,2'-Trioxybenzophenon, 2,3,4,2',4'-Pentaoxy-benzophenon, 3-Oxyxanthon, 3,4-Dioxyxanthon, 3,6-Dioxyxanthon.

⁴⁾ Vgl. Dohme, Cox u. Miller, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1688 (1926); Klarmann, a. a. O. 48, 791, 2358 (1926); Klarmann u. Figdor, a. a. O. 48, 808 (1926).

Patente geschützt.¹⁾ Eine besondere Bedeutung errangen sich das Hexylresorcin und das Phenyläthylresorcin, die sich nicht nur in der Humanmedizin, sondern auch gegen eine Anzahl der schlimmsten Pflanzenschädlinge als mächtige Keimvernichter erwiesen.²⁾

Im Verlaufe unserer Versuche zu ständiger Weiterentwicklung und Ausdehnung der von Houben aufgefundenen, fälschlich Hoesch zugeschriebenen³⁾ Methode haben wir sie auch zur Synthese einiger Naturstoffe benutzt, zunächst solcher, die sich in der Coto- und Paracotorinde bzw. deren Abbauprodukten finden.

Die Coto- und Paracotorinde sind zwei bolivianische Drogen, die makro- und mikroskopisch nicht voneinander zu unterscheiden sein sollen⁴⁾, aber chemisch voneinander verschiedene Bestandteile aufweisen und demgemäß durch Verschiedenheit der Farbreaktion gekennzeichnet sind. Von den uns vorgelegten Proben zeigten jedoch die als Cortex coto verus bezeichneten durchweg eine rauhere rissigere Borke, gröbere Faser und innen röttere Farbe als die Cortex paracoto-Proben. Eine olivgrüne Farbreaktion⁵⁾ mit Eisenchlorid ist nach unseren Beobachtungen kennzeichnend für die Cotorinde.

Nach einer älteren Angabe⁶⁾ stammen die beiden Rinden von Lauraceen ab (*Laurus gigantea*), gehören aber wahrscheinlich doch zu Kryptocarya.⁷⁾ Sie sind durch kräftige anti-diarrhoische Wirkung ausgezeichnet und besonders zwei aus ihnen isolierte Verbindungen, das Cotoin und das Paracotoin,

¹⁾ Zum Beispiel E.P. 157864 (Chem. Zentralbl. 1921, II, 975); D.R.P. 364883 (Chem. Zentralbl. 1923, II, 375); 395092 (Kalle & Co.; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1405); 407666 (Chem. Zentralbl. 1925, I, 1808).

²⁾ J. Houben u. H. W. Wollenweber, Biochem. Zeitschr. 204, 448 (1929) und die dort angeführte Literatur.

³⁾ Siehe als Neuestes die „Hoesch-Synthesen“ von W. Borsche, Ber. 62, 1748 (1929) und vgl. die Überschrift seiner Arbeit, Ber. 62, 1860 (1929) mit dem Inhalt.
Houben.

⁴⁾ Privatmitteilung von Herrn Prof. Gilg.

⁵⁾ Peyer, Chem. Zentralbl. 1925, I, 408.

⁶⁾ Vgl. bei H. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie, I. Teil, S. 89 (Braunschweig 1908, Vieweg & Sohn).

⁷⁾ Über die Herkunft vgl. besonders O. Hesse, Dies. Journ. [2] 72, 243 (1905).

sind dieserhalb mit gutem Erfolge sogar bei Cholera nostras angewendet worden.¹⁾ Auch das Methylenbiscotoin oder Fortoin, das aus dem Cotoin und Formaldehyd entsteht, ist ein wertvoller Heilstoff.

Seit 1875 sind die beiden Rinden Gegenstand verschiedener Untersuchungen hauptsächlich bezüglich ihrer krystallisierbaren Bestandteile. Jobst²⁾, Jobst und Hesse³⁾, O. Hesse⁴⁾, sowie Ciamician und Silber⁵⁾, die sich der Unterstützung durch die Firma E. Merck (Darmstadt) zu erfreuen hatten, konnten eine Anzahl dieser Stoffe isolieren, von welchen die wichtigsten aufgeführt seien.

Cotorinde:	Paracotorinde:
Phenylcumalin, $C_{11}H_8O_2$	Paracotoin, $C_{19}H_{10}O_4$
Cotoin, $C_{14}H_{12}O_4$	Hydrocotoin, $C_{15}H_{14}O_4$
Dicotoin, $C_{22}H_{10}O_6$	Protocotoin, $C_{16}H_{14}O_6$
Pseudodicotoin, $C_{22}H_{20}O_7$	Methylhydrocotoin, $C_{16}H_{16}O_4$
Lantoin, $C_{26}H_{20}O_7$	(Leukotin, $C_{17}H_{16}O_5$)
Acotoin, $C_{30}H_{26}O_7$	Methylprotocotoin (Protocotoin-methyläther, Oxyleukotin), $C_{17}H_{16}O_6$
	Piperonylsäure, $C_8H_{10}O_4$
	Ätherisches Öl

Von den Stoffen der Cotorinde kommen nur die beiden ersten, Phenylcumalin und Cotoin, in Betracht. Denn das Dicotoin und Pseudodicotoin wurden von Ciamician und Silber als nicht einheitliche Substanzen erkannt, ersteres als Gemenge (oder additionelle Verbindung) von Phenylcumalin mit Cotoin, letzteres als spaltbar in Cotoin und Oxyphenylcumalin, wonach also wenigstens diese letztgenannte Verbindung noch als ein Bestandteil der Rinde in Betracht käme. Lantoin und Acotoin kommen in der wahren Cotorinde nicht

¹⁾ Über die Wirkung vgl. z. B. Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe, Bd. I, S. 571—572 (Berlin 1882).

²⁾ J. Jobst, N. Repert. Pharm. 25, 23; Ber. 9, 1633 (1876).

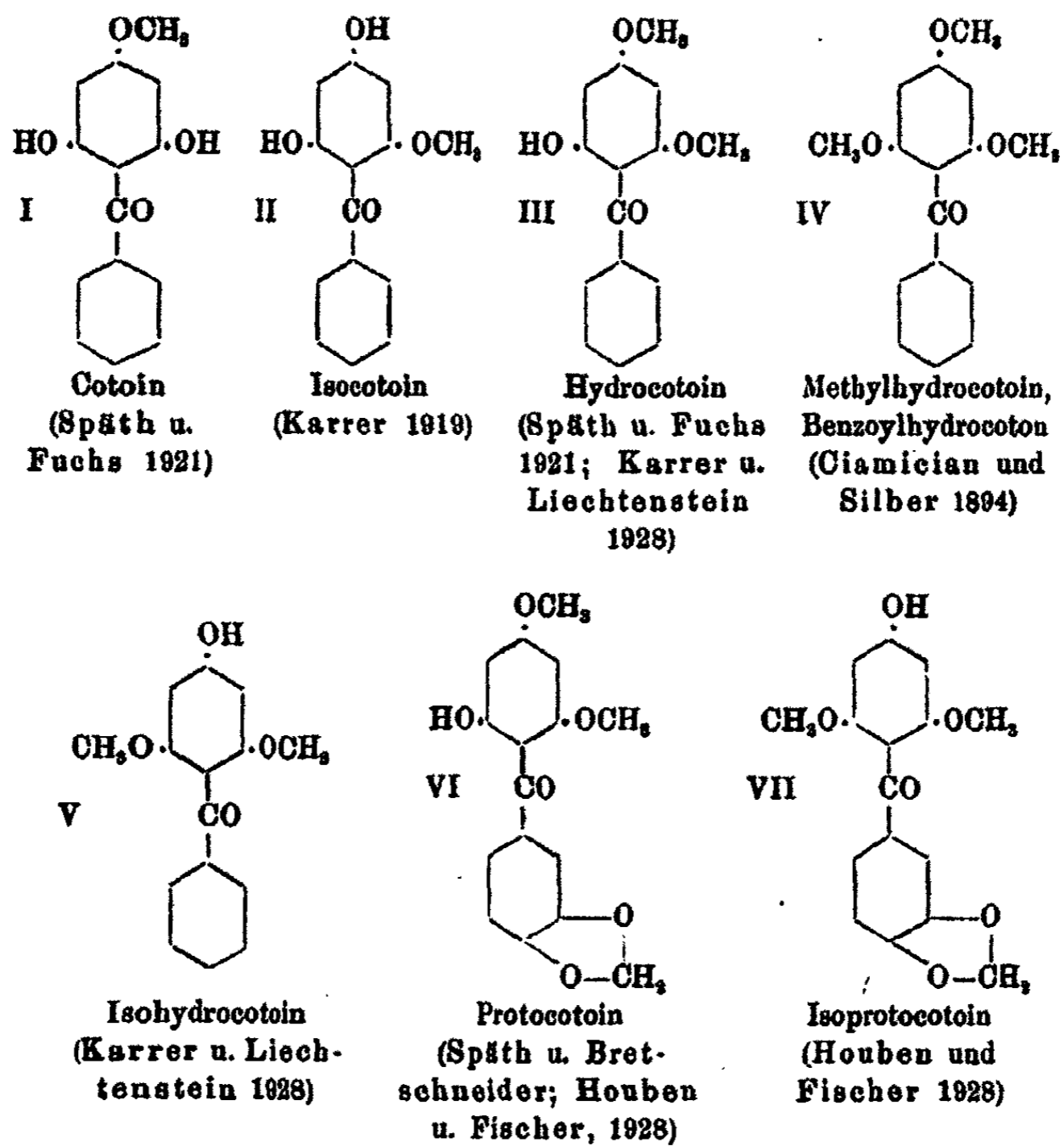
³⁾ J. Jobst u. O. Hesse, Ann. Chem. 199, 17 (1879); Ber. 11, 1081 (1878).

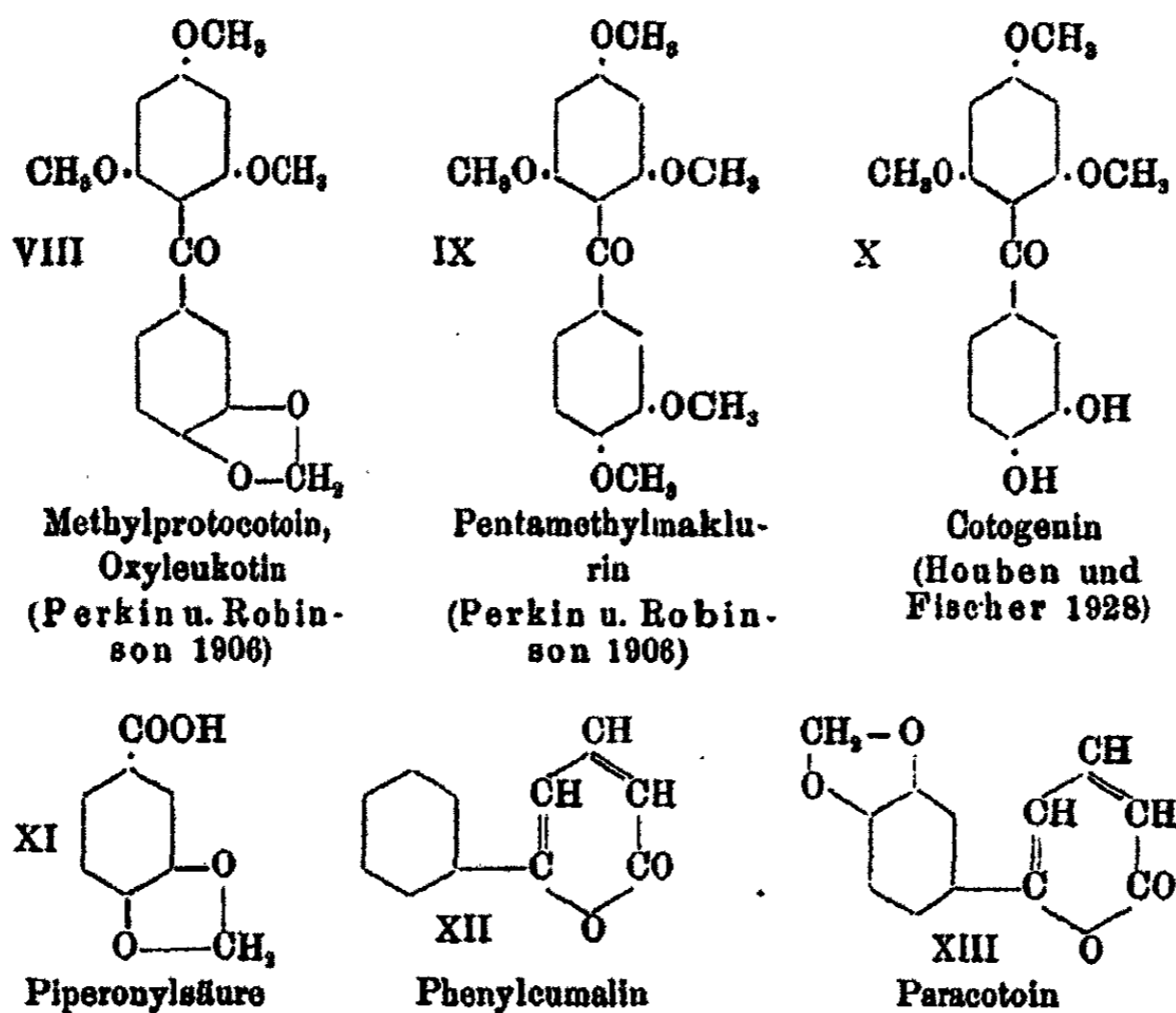
⁴⁾ O. Hesse, Ann. Chem. 282, 191 (1894); 309, 95 (1899); Dieses Journ. [2] 72, 243 (1905).

⁵⁾ G. Ciamician u. Silber, Ber. 24, 299, 2977 (1891); 26, 777, 2340, 2635 (1893); 27, 409, 841, 1497 (1894) und A. Tschirch, Pharmakognosie.

vor, sind vielmehr Bestandteile fremder Rindenbeimengungen, wie auch das gelegentlich aufgefundene Cotellin.

Was die Paracotorinde betrifft, so erwies sich das von Jobst und Hesse in ihr aufgefundene Leukotin als ein Gemisch von Methylhydrocotoin und Methylprotocotoin (Oxyleukotin), so daß sich als chemisch einheitliche Verbindungen nur die folgenden ergeben, denen wir zwei bisher nur synthetisch gewonnene Isomere des Cotoins und Protocotoins, das Isocotoin (Formel II) und Isoprotocotoin (Formel VI) hinzufügen, außerdem zwei Stoffe, das Cotogenin (Formel X) und das Pentamethylmaklurin (Formel IX), die sowohl synthetisch, wie durch Abbau von natürlichen Cotorindenstoffen erhalten worden sind.





Die Namen unter den einzelnen Formeln geben die Urheber der ersten Synthese der betreffenden Verbindung an.

Die Synthese des Protocotoin hat schon früher Karrer¹⁾ auf demselben Wege, den wir eingeschlagen haben, erfolglos versucht. Er kam nicht zum Ziel, weil sich Piperonylsäurenitril mit dem von ihm benutzten Phloroglucindimethyläther ohne Zinkchloridzusatz nicht kondensieren ließ, bei Anwendung von Zinkchlorid aber aus diesem und dem Nitril eine in Äther unlösliche Doppelverbindung entstand. Wir konnten die Kondensation durchführen, erhielten aber bei Anwendung von Zinkchlorid statt des Protocotoin Isoprotocotoin und erst bei Benutzung von Eisenchlorid neben diesem auch Protocotoin. Als Vorübung diente uns die Kondensation von Phloroglucintrimethyläther mit Acetonitril und Zinkchlorid, dann die von Resorcin mit Piperonylsäurenitril und Zink- sowie Eisenchlorid. Daran schlossen sich die Synthesen des Methylprotocotoin (Oxyleukotin) und Cotogenin, von denen das erstgenannte

¹⁾ P. Karrer, Helv. chim. act. II, 486 (1919).

schon 1906 durch Perkin und Robinson¹⁾ nach der Nencki-Sieberschen Methode aufgebaut worden war.

Nachdem die Ergebnisse dieser Arbeit unter dem 12. März 1928 schriftlich im Tätigkeitsbericht der Biologischen Reichsanstalt niedergelegt worden waren, erschien eine Arbeit von Späth und Bretschneider²⁾, die das Protocotoin und Methylprotocotoin durch Kondensation von Phloroglucin und Piperonylsäurenitril mit Zinkchlorid im Rohr bei 60° und nachfolgende Methylierung mit Diazomethan gewannen. Sie wählten diesen Weg im Hinblick auf die Erfahrungen Karrers, weil Phloroglucin sich besser als sein Dimethyläther umsetzen lassen soll. Doch gestattete uns die Verwendung des Eisenchlorid-Chlorwasserstoffs an Stelle des Chlorzinks auch die direkte Synthese des Protocotoins bzw. seines Ketimids. In fast vierfach größerer Ausbeute erhielten wir jedoch zugleich das isomere Isoprotocotoin.

Bei Beginn unserer Arbeit war noch zweifelhaft, welches der beiden Ketone Formel VI und welches Formel VII besaß. Tasaki³⁾ hatte dem Protocotoin aus spektroskopischen Gründen Formel VI zugesprochen, eine der drei von Ciamician und Silber⁴⁾ in Betracht gezogenen. Sie wurde von Späth und Bretschneider durch Überführung des Protocotoins in ein Cumaronderivat nach dem Motylewskischen Verfahren⁵⁾, Kochen des Ketons mit Bromessigester und Natriumäthylatlösung, bewiesen. Für das Isoprotocotoin blieb dann nur noch die Formel VII übrig.

Das von uns in einzelnen Fällen mit recht gutem Erfolge verwendete Eisenchlorid muß wasserfrei in absolutem Äther gelöst und mit Chlorwasserstoff gesättigt zur Verwendung kommen. Andernfalls entstehen beim Kondensationsversuch

¹⁾ Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. 22, 305 (1906).

²⁾ Wiener Monatsb. 49, 429 (1928).

³⁾ T. Tasaki, Chem. Zentralbl. 1927, II, 2190; Acta phytochim. 2, 199.

⁴⁾ Ciamician u. Silber, Ber. 25, 1126 (1892).

⁵⁾ S. Motylewski, Ber. 42, 3148 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, 1347. Das Verfahren ist eine Abänderung desjenigen von A. Roessing, Ber. 17, 2988 (1884); vgl. auch v. Kostanecki u. Tambor, Ber. 42, 901 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, I, 1337.

mit Polyphenolen dunkle und unbrauchbare Flüssigkeiten oder Massen. Die Zusammensetzung des wirksamen Stoffes entspricht, wie unten im experimentellen Teil gezeigt wird, einer Doppelverbindung aus Ferrichlorid mit Diäthyloxoniumchlorid.

Beschreibung der Versuche

Kondensation von Phloroglucintrimethyläther mit Acetonitril, Zinkchlorid und Chlorwasserstoff zu Iminoaceto-phloroglucintrimethylätherchlorhydrat



8,4 g Phloroglucintrimethyläther, 2,5 g Acetonitril und 7 g Chlorzink wurden in 10 ccm absoluten Äthers mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei ziemlich bald ein hellgefärbter Brei entstand. Nach dem Stehen über Nacht wurden weitere 10 ccm Äther zugesetzt, das Gemisch noch einen Tag sich selbst überlassen, der Brei abgesaugt, mit absolutem Äther mehrmals gut gewaschen und die Ätherreste im Vakuumexsiccator entfernt. Das so erhaltene Pulver, auf einer Saugnutsche zweimal sorgfältig mit Eiswasser gewaschen, dann getrocknet, lieferte ein noch etwas Zink enthaltendes Produkt in einer Ausbeute von 85% der Theorie. 9 g dieses, in der Hauptsache aus rohem Ketimidchlorhydrat bestehenden Stoffes mit etwa 150 ccm kaltem Wasser verrührt, lösten sich etwa zur Hälfte auf und hinterließen ein reineres, jedoch nicht analysenreines Chlorhydrat. Das Gelöste wurde mit starker Kalicarbonatlösung so lange versetzt, als der sich ausscheidende Niederschlag noch eine Vermehrung zeigte. Dieser wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet, mit siedendem Äther ausgezogen, der Äther mit Natriumsulfat entwässert und verdampft. Es blieben feine weiße Nadelbüschel zurück, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin oder viel Petroläther bei 95—96° (Kap.) konstant schmolzen. Das in allen organischen Lösungsmitteln, in der Hitze auch in Petroläther, lösliche Präparat ist das freie Ketimid des Acetophloroglucintrimethyläthers.

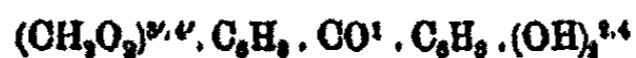
0,2282 g gaben 13,5 ccm N bei 18° und 762 mm, 83 prozent. KOH.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (209,1):	Gefunden:
N	6,74
	6,85 %

Verseifung des Ketimids zum Keton

Bei kurzem Kochen des Chlorhydrats mit Wasser scheidet sich ein Öl aus, das beim Erkalten erstarrt und aus wäßrigem Methanol umkrystallisiert werden kann. Es schmilzt dann bei 100—103°. v. Kostanecki und Tambor, die das Keton aus Phloroglucintrimethyläther und Acetylchlorid mittels Eisenchlorids darstellten, geben 100°, Jonas 103° an.

Kondensation von Resorcin mit Piperonylsäurenitril zum Imidchlorhydrat des 2,4-Dioxy-3,4-methylen-dioxy-benzophenons,



a) Mit Zinkchlorid

Eine Mischung von 14,7 g Piperonylsäurenitril, 11,0 g Resorcin und 20 com absoluten Äthers wurden in einer etwa 100 com fassenden Druckflasche unter Wasserkühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und darauf erst mit 7 g Chlorzink versetzt. Das Salz zerfloß bei weiterem Zuleiten von Chlorwasserstoff rasch zu einer voluminösen braunen Schicht, die erst nach etwa einer Stunde zu erstarren begann. Sobald die Krystallisation einsetzte, wurde die gut verschlossene Flasche 3 Stunden lang in einem 60—70° heißen Wasserbade erwärmt, dann nach dem Erkalten die fast farblose ätherische Schicht abgegossen, die verbleibende zähe, orangerote Masse mit Wasser bis zur völligen Verteilung durchgeschüttelt und hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine ziemliche Menge eines klaren, angenehm riechenden Öles vom Sdp. 270 bis 271°, wahrscheinlich Piperonylsäureäthylester, überging, während im Kolben eine halb feste Masse zurückblieb, die siedend heiß abgesaugt wurde. Sie stellte das rohe, in einer Ausbeute von 21% entstandene Keton vor. Aus dem beim Abkühlen sich aus der Mutterlauge ausscheidenden Öl konnte weiteres Keton nicht erhalten werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol, wäßrigem Weingeist oder Xylol unter Zusatz von Tierkohle wurden blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 215—216° (Kap.) erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber, in Natronlauge mit gelber Farbe lösen, gut von Aceton, schwerer von Alkohol, Eisessig und Äther,

Kernkondensationen von Phenolen mit Nitrilen. III



noch schwerer von Chloroform und Benzol, nicht von Petrol-
äther aufgenommen werden. Siedendes Wasser löst fast gar
nicht. Über die Farbreaktionen der Verbindung gibt Reihe 2
der Tabelle Aufschluß (s. unten).

0,2128 g gaben 0,5074 g CO₂ und 0,0758 g H₂O.

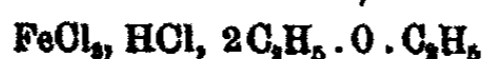
Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₆ (258,1):		Gefunden:
O	65,09	65,03 %
H	3,92	3,96 „

Läßt man bei diesem Versuch das Zinkchlorid fort, so
erhält man nur etwa 3–5% der Theorie Ausbeute an Keton.
Arbeitet man bei Zimmertemperatur ohne Zinkchlorid, so
bildet sich überhaupt kein Keton, ebensowenig, wie es scheint,
wenn man unter diesen Bedingungen sehr wenig Zinkchlorid
zusetzt.

b) Mit Eisenchlorid

12 g wasserfreies Eisenchlorid wurden in 30 ccm absolutem
Äther bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt, 7,5 g Piperonyl-
säurenitril und schließlich 5,5 g Resorcin hinzugefügt. Die
gelbbraune Lösung wurde mehrere Tage am Chlorwasserstoff-
entwickler (Kippscher Apparat) belassen. Nach etwa 3 Tagen
zeigte sich eine krystallinische Ausscheidung, die sich beim
Abkühlen mit Eis vermehrte. Nach insgesamt 6 Tagen wurde
der Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen,
getrocknet, mit Wasser gewaschen und wieder getrocknet. Die
Ausbeute an rohem Ketimidchlorhydrat betrug dann 31%
der Theorie. Die wäßrigen und ätherischen Mutterlängen und
Waschflüssigkeiten wurden mit saurer Zinnchlorürlösung zwecks
Reduktion des Eisenchlorids durchgeschüttelt, die im Scheide-
trichter abgetrennte wäßrige Schicht alsdann der Wasser-
dampfdestillation unterworfen. Im Kolben blieb ein rötlich
gefärbtes Keton in einer Menge von 6% der Theorie zurück,
so daß die Gesamtausbeute 37% betrug.

Verbindung aus Eisenchlorid, Chlorwasserstoff und Äther,



10 g sublimiertes Eisenchlorid wurden in 40 ccm absolutem
Äther unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, die
durch ungelöste Partikel verunreinigte grüne Lösung rasch

durch eine Sinterplatte gesaugt und das Filtrat in eine Schale gegossen, die in einen Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure gebracht wurde. Nach der Verdunstung des Äthers blieb ein Brei grüner Krystallblätter zurück, der zwecks Trennung von anhaftendem, grünem Öl mit größter Geschwindigkeit auf Ton gestrichen und dann sofort in die Chlorwasserstoffatmosphäre desselben Exsiccators zurückgebracht wurde. Die so erhältlichen grünen Krystalle sind äußerst hygroskopisch. Selbst über konz. Schwefelsäure in Chlorwasserstoffatmosphäre schienen sie langsam vom Ton aufgesogen zu werden. Unter trockenem Petroläther bleiben sie unverändert, während sie unter absolutem Äther, ohne diesen anzufärben, zerfließen. Benzol bringt die Krystalle gleichfalls zum Zerfließen, färbt sich aber dabei hellgelbgrün. Chloroform, chlorwasserstoffgesättigter Äther und Wasser lösen spielend, die beiden erstgenannten mit gelbgrüner Farbe, das letztgenannte farblos.

0,2814 g verbrauchten 82,88 ccm n/10-NO₃Ag-Lösung.

0,1786 g „ 20,60 ccm n/10-NO₃Ag-Lösung.

Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₂ Cl ₂ Fe (346,8):	Gefunden:
Cl 40,9	40,8 40,9 %

Synthese des Protocotoins (Formel VI) und des Isoprotocotoins (Formel VII)

a) Kondensation von Phloroglucindimethyläther und Piperonylsäurenitril mittels Eisenchlorid-Äther-Chlorwasserstoffs

22 g Eisenchlorid wurden in 50 ccm absoluten Äthers bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt, darauf 20 g in 10 ccm absolutem Äther gelösten Phloroglucindimethyläthers zugesetzt und schließlich 20 g Piperonylsäurenitril. Die klare orangebraune Lösung blieb ohne Eiskühlung 2 Tage lang am Chlorwasserstoffentwickler (Kipp) angeschlossen stehen. Dann wurde auf 0° abgekühlt, wobei Ausscheidung gelber Krystalle eintrat, die sich auf Zusatz des gleichen Volumens Äther noch vermehrte. Starke Ausscheidung eines Ketimidchlorhydrates erfolgte aber erst nach Zusatz von etwas Eis zum Reaktionsgemisch. Man saugte ab, wusch mehrmals mit Äther, dann

zweimal sorgfältig mit Eiswasser. Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug 46% der Theorie. Wie sich dann herausstellte, bestand die so abgeschiedene Fraktion hauptsächlich aus Isoprotocotoinimidchlorhydrat.

Die wäßrigen und ätherischen Mutterlaugen wurden vereinigt mit saurer Zinnchlorürlösung durchgeschüttelt. Nach zweitägigem Stehen hatte sich eine weitere krystallinische gelbe Ausscheidung gebildet, die, abgesaugt und gewaschen, fast ausschließlich aus Protocotoinimidchlorhydrat bestand und einer Ausbeute von 11% der Theorie entsprach. Es war bei diesem Versuch also etwa viermal mehr Isoprotocotoin als Protocotoin entstanden. In der Mutterlange befand sich noch eine ölige Fraktion.

Die Verkochung der drei Fraktionen, der krystallinischen und der öligen, erfolgte getrennt. Von Fraktion 1 wurden 19 g mit 1 Liter schwach sauren Wassers nach Zusatz von etwas Zinnchlorürlösung gekocht, von Fraktion 2 5 g mit 250 ccm Wasser und gleichen Zusätzen, und die 3. Fraktion wurde in Wasser suspendiert und Wasserdampf durchgeleitet. Nach siebenstündigem Kochen wurden alle Ansätze mit nicht zuviel Chloroform ausgezogen. Die Auszüge hinterließen bei Fraktion 1 ein wenig eines Gemisches, bei Fraktion 2 ziemlich reines Protocotoin, bei Fraktion 3 einen sehr dunklen, nur langsam erstarrenden Sirup. Nach weiterem siebenstündigen Kochen wie oben und Ausziehen mit wenig Chloroform erhielt man wiederum geringe Mengen eines Gemisches. Der Niederschlag von Fraktion 1 wurde abfiltriert und noch feucht auf dem Filter mit Aceton ausgelaugt. Hierbei ging der größte Teil in Lösung und das Aceton hinterließ ein noch etwas unreines Isoprotocotoin, das jedoch nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol so gut wie rein war. Die Chloroformauszüge aus Fraktion 1 enthielten überwiegend gleichfalls Isoprotocotoin, wie schon an der Rotfärbung beim Verreiben mit rauchender Salzsäure zu erkennen war. Die krystallisierbaren Anteile des Sirups aus Fraktion 3 ergaben dagegen nach mehrfacher Krystallisation etwas Protocotoin.

Protocotoin krystallisiert aus Methanol in derben prismatischen Krystallen, Isoprotocotoin in feinen farblosen Nadelbüscheln, die anscheinend Methanol gebunden enthalten. Das

lufttrockene Präparat erfuhr jedoch in der Vakuumtrockenpistole über Phosphorpentoxyd bei 100° nicht ganz den für 1 Molekel Methanol berechneten Gewichtsverlust. Das nur lufttrockene Keton schmilzt zum Teil bereits gegen 100°, völlig erst bei 165°. Beim Eintauchen in ein 120° heißes Bad schmilzt es sofort unter Aufschäumen. Das methanolfreie Isoprotocotoin schmilzt dagegen bei 165–166°. Protocotoin fanden wir in Übereinstimmung mit Ciamician und Silber bei 141–142° schmelzend. Der Mischschmelzpunkt beider Isomeren war etwa 180–185°.

0,1918 g gaben 0,4460 g CO₂ und 0,0780 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₆ (302,1):		Gefunden:
C	68,56	68,51 %
H	4,67	4,55 „

Isoprotocotoin ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich, nicht ganz leicht auch in Äther und in Benzol, leichter in Chloroform, Eisessig, Methanol und Aceton. Kalte Soda-lösung löst mit hellgelber, aber, wie es scheint, doch etwas dunklerer Farbe als beim Protocotoin. In Ligroin löst es sich deutlich schwerer als das Isomere. Im übrigen siehe die Tabelle.

0,2224 g gaben 0,5186 g CO₂ und 0,0921 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₆ (302,1):		Gefunden:
C	68,56	68,60 %
H	4,67	4,68 „

Zur Darstellung des Chlorhydrats des Isoprotocotoins löst man das Keton in so viel Chloroform, daß auch bei Eiskühlung keine Abscheidung mehr erfolgt, sättigt bei 0° mit Chlorwasserstoff und fügt dann unter Reiben mit einem Glasstabe vorsichtig Petroläther hinzu. Das abgeschiedene Chlorhydrat wird kurz mit Petroläther gewaschen. Es bildet dann ein Krystallpulver von der leuchtend roten Farbe des Quecksilberjodids. An Luft normalen Feuchtigkeitsgehalts ist es beständig, entfärbt sich jedoch in Berührung mit allen Flüssigkeiten, welche Chlorwasserstoff zu lösen vermögen.

0,3020 g verbrauchten 8,86 cem n/10-NO₂Ag-Lösung.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₆ Cl (333,6):		Gefunden:
Cl	10,47	10,40 %

An der Hand des so auffällig gefärbten Chlorhydrats haben wir Auszüge der Coto- und Paracotorinde auf etwaige Anwesenheit von Isoprotocotoin geprüft, konnten aber bisher das Keton als natürlich vorkommend nicht entdecken.

b) Kondensation mit Zinkchlorid-Chlorwasserstoff

10,5 g Phloroglucindimethyläther und 10 g Piperonylsäurenitril wurden in 28 cem absoluten Äthers in einer Druckflasche mit Chlorwasserstoff gesättigt, das lachsfarbene Gemisch mit 10 g frischgeschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid versetzt und sodann abermals mit Chlorwasserstoff gesättigt. Die verschlossene Flasche wurde 4 Stunden auf 60° Badtemperatur erwärmt und der Inhalt während dieser Zeit des öfteren durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten wurde die obere Schicht abgegossen, mit Äther nachgespült und der Rest mit wenig Eis und Äther durchgeschüttelt, wobei schließlich ein hellgelber Brei entstand, der abgesaugt, einmal mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton gegeben wurde. Die Ausbeute an Ketimidchlorhydrat betrug 88% der Theorie. Zur Reinigung wurde es aus der zwölffachen Menge Wasser umkrystallisiert, mit kalter verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und dann mehrmals mit Chloroform gewaschen.

0,8354 g gaben 0,1891 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5NCl$:
Cl 10,50

Gefunden:
10,25 %

Das Filtrat vom Chlorhydrat bestand aus zwei Schichten, deren untere, da sie nicht zum Krystallisieren zu bringen war, mit Wasserdampf behandelt wurde. Der Rückstand wurde weiter noch einige Stunden mit Wasser gekocht, wobei ein Öl entstand, das wegen seiner geringen Krystallisationsneigung auf Methylprotocotoin verarbeitet wurde. Zu diesem Zweck wurde die Masse, soweit möglich, in verdünntem Alkali gelöst und mit reichlichem Überschuß an Dimethylsulfat geschüttelt. Nach Einleiten von Wasserdampf blieb eine plastische Masse zurück, die auf Ton völlig trocken wurde und bei dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol Methylprotocotoin vom Schmp. 133—134° (Kap.) lieferte.

Das kristallisierte Ketimidchlorhydrat wurde zur Verseifung 14 Stunden mit der 100fachen Menge sehr schwach angesäuerten Wassers gekocht und gab dabei die berechnete Menge Keton, aus dem jedoch kein Protocotoin, sondern nur Isoprotocotoin herauszufractionieren war.

Synthese des Methylprotocotoins (Oxyleukotins). (Formel VIII)

a) Kondensation von Phloroglucintrimethyläther und Piperonylsäurenitril mit Eisenchlorid-Äther-Chlorwasserstoff

Zu einem mit Chlorwasserstoff gesättigten System von 10 g Eisenchlorid und 30 ccm absoluten Äthers fügte man 10 g Phloroglucintrimethyläther und 8,8 g Piperonylsäurenitril, worauf die Mischung eine lebhaft rote Färbung annahm. Es wurde weiterhin bei 0° Chlorwasserstoff zugeleitet. Nach einigen Stunden hatte sich eine starke Ausscheidung gebildet, die jedoch im Laufe dreier Tage völlig verschwand, wobei die Farbe in Braun überging. Zur Aufarbeitung wurde am 4. Tage mit wenig Eis und mit Äther versetzt, gleichzeitig auch mit Eis gekühlt, wobei unter häufigem Reiben mit dem Glasstabe sehr langsame Krystallisation einsetzte. Der Äther wurde abgossen und so lange frischer Äther zugegeben, bis kein Öl mehr ausfiel. Auch dieses Öl erstarrte beim Abkühlen und Impfen nur sehr allmählich. Die gesamten Mengen von ausgeschiedenem Ketimidchlorhydrat wurden vereinigt, abgesaugt und mit Äther gut gewaschen. Die Ausbeute betrug 65% der Theorie.

Beim Durchschütteln der ätherischen und wäßrigen Mutterlauge mit salzsaurer Zinnchlorürlösung fand eine starke Ausscheidung einer halbfesten Masse statt, die zusammen mit der wäßrigen Flüssigkeit unter ausreichendem Zinnchlorürzusatz erst einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen, hierauf am Rückflußkühler etwa 15 Stunden gekocht wurde. Die Menge des so gewonnenen Ketons betrug etwa 20% der Theorie, so daß die Gesamtausbeute auf 85% der Theorie stieg. Der Schmelzpunkt lag nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methanol bei 132–133°. Der Mischschmelzpunkt

mit einer von der Firma E. Merck gelieferten Probe zeigte keine Depression.

Analysiert wurde das Ketimidchlorhydrat, nachdem es mit Eiswasser gewaschen, getrocknet, in wenig schwach erwärmtem Methanol gelöst, filtriert und mit Äther als zartgelbe feine Kryställchen wieder ausgefällt worden war.

0,3566 g verbrauchten 10,00 ccm n/10- NO_3Ag -Lösung.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NCl}$ (351,6):		Gefunden:
Cl	10,09	9,95 %

Zur Darstellung des freien Ketimids wurden 4 g des Chlorhydrats in etwa 150 ccm Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und dann allmählich und unter ständigem Rühren eiskalte 10prozent. Ammoniaklösung bis zur Entfärbung der Lösung zugefügt. Auf diese Weise erhielt man gleich eine feste krystallinische Abscheidung des Imids, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Das Imid des Protocotoinmethyläthers ist völlig farblos, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Methanol, schwer in Äther, fast nicht in Petroläther. In heißem Wasser löst es sich wenig und zwar bei kurzem Kochen unverändert, Salzsäure löst mit gelber Farbe. Der Schmelzpunkt einer im Vakuum-exsiccator getrockneten Probe wurde bei 117—118° (Kap.) gefunden.

0,4041 g gaben 15,5 ccm N bei 18° und 768 mm, 83 prozent. KOH).

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$ (315,1):		Gefunden:
N	4,45	4,48 %

b) Kondensation mit Zinkchlorid—Chlorwasserstoff

20 g Phloroglucintrimethyläther und 20 g (statt 17,5 g) Piperonylsäurenitril wurden in 40 ccm absolutem Äther mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann 9 g frisch geschmolzenes Chlorzink zugefügt und weiter bei 0° gesättigt, bis die zunächst entstandene flüssige Schicht zu erstarren begann. In wohlverschlossener Druckflasche wurde jetzt auf 60° Badtemperatur erhitzt; man erniedrigte aber nach etwa einer Stunde, als die krystallinische Masse völlig zerflossen war, die Temperatur auf 40—50°, die 7 Stunden lang zur Einwirkung kam. Nach dem Erkalten fanden sich zwei Schichten vor. Lösliche Bestandteile

wurden mit Äther herausgespült, die untere Schicht mit Wasser zersetzt, im Scheidetrichter dann mit viel Äther durchgeschüttelt und das schwarze Öl abgelassen. Dieses Öl wurde in Wasser verteilt, einige Stunden Wasserdampf durchgeblasen und schließlich noch einige Stunden weiter gekocht. Das Keton wurde dann abgesaugt, mit Wasser und dann mehrmals mit heißer verdünnter Natronlauge gewaschen und so in einer Ausbeute von 46% der Theorie erhalten.

Synthese des Cotogenins (Formel X)

Kondensation von Phloroglucintrimethyläther und Diacetylprotocatechusäurenitril mittels Zinkchlorid-Chlorwasserstoffs

5,5 g Phloroglucintrimethyläther wurden zu einer bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von 20 ccm absolutem Äther und 4 g frisch geschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid gegeben, worin er sich glatt auflöste. Nunmehr wurden 7,2 g Diacetylprotocatechusäurenitril zugegeben, die sich nur zum Teil auflösten, dann weiter bei 0° Chlorwasserstoff eingeleitet bis zur Sättigung. Der wohlverschlossene Rundkolben wurde 5 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Im Laufe dieser Zeit setzte sich eine hellbräunliche Schicht ab, deren Menge allmählich zunahm, während das ungelöste Nitril verschwand. Zur Aufarbeitung wurde mit absolutem Äther versetzt, bis sich keine ölige Abscheidung mehr wahrnehmen ließ, der Äther sorgfältig abgegossen und mit frischem Äther nachgespült. Nunmehr wurde Eis zugesetzt und geschüttelt, wobei die oberen Schichten der bräunlichen Masse einen Krystallbrei lieferten, die unteren Schichten jedoch eine schmierige Masse. Durch rechtzeitiges Abgießen des Krystallbreis gelang es, ziemlich reines Ketimidchlorhydrat des Diacetylcotogenins zu isolieren. Die Krystalle wurden abgesaugt und, ohne zu waschen, auf Ton gegeben. Nach dem Trocknen betrug die Menge 2,2 g, das sind 16% der Theorie an Diacetylcotogeninimidchlorhydrat. Das hellgelb gefärbte Salz ist in Wasser leicht löslich. Eine zweite, schon bedeutend unreinere Fraktion in einer Menge von 2,5 g

wurde nach möglichstem Abpressen auf Ton erhalten. Der Rest blieb vollkommen ölig.

Zur Darstellung des Cotogenins selbst wurden 2 g des Ketimidchlorhydrats in 25 ccm lauwarmen Wassers gelöst, filtriert und gekocht. Die gelbe Lösung trübte sich bald. Es schied sich ein farbloses Öl aus, dessen Menge nach etwa einstündigem Kochen nicht mehr zuzunehmen schien. Es wurde abgekühlt, wobei das Öl ziemlich fest wurde. Es wurde in möglichst wenig heißem Methanol aufgenommen, 20prozent. Natronlauge zugegeben und die orangefarbene Lösung fast zum Sieden erhitzt, dann Wasser zugefügt und solange gekocht, bis keine brennbaren Methanoldämpfe mehr entwichen. So ging die Verseifung der Acetylgruppen ziemlich rasch von statten, während wäßrige Natronlauge wegen der Unlöslichkeit des Diacetylcotogenins ziemlich langsam verseift. Beim Ansäuern fiel eine braune Schmiere aus, die jedoch in kurzer Zeit heller und fest wurde. Man erhitzte zum Sieden, saugte heiß ab und erhielt so 1,5 g rohes Cotogenin. Durch zweimaliges Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle wurde es in Form farbloser, sehr kleiner Prismen und Täfelchen erhalten. Bei raschem Erhitzen von 210° an (Eintauchen in das heiße Bad) schmolz die Verbindung bei 219—220° (Kap.) unter Zersetzung (222,5° korr.). Ciamician und Silber geben als Schmp. 217° an. Farbreaktionen siehe Tabelle.

Zur Isolierung des Cotogeninimids, dessen Eigenschaften uns interessierten, führte folgender Versuch:

Eine Mischung von 8,5 g Phloroglucintrimethyläther, 11 g Diacetylprotocatechusäurenitril, 7 g Zinkchlorid und 20 ccm absolutem Äther wurden unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sofort Orangefärbung auftrat, dann eine ölige Schicht und schließlich eine orange gefärbter Niederschlag ausfiel. Am nächsten Tage fand sich eine tief rote untere Schicht und eine ätherische farblose Schicht vor. Die ätherische obere Schicht wurde abgegossen und mit Äther nachgespült, die untere mit wenig Wasser und Äther durchgeschüttelt, dann mit mehr Wasser und Äther versetzt, das ausfallende orangefarbene Öl getrennt, in wenig heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und unter Petroläther so lange stehen gelassen, bis die ausgefallene Masse bröcklige Form

angenommen hatte. Sie wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und schließlich in 50prozent. Essigsäure gelöst. Aus der Lösung wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt und abgesaugt. Das Filtrat wurde vorsichtig portionsweise mit Sodalösung versetzt, die Fällung aber oft unterbrochen und vom Ausgefallenen abgossen. Nur so kann man den Punkt finden, wo die anfangs schmierigen Fällungen flockig zu werden beginnen. Der letzte Anteil bildete zart gelbe, beim Zusammenballen orangefarbig werdende Flocken. Mit Eisenchlorid gibt das Ketimid eine grüne Färbung. In Wasser löst es sich etwas mit kräftig gelber Farbe, in verdünnter Natronlauge leicht mit gelber Farbe, in starker Lauge dagegen farblos; auch in Salzsäure. In stärkster Verdünnung zeigt die wäßrige Lösung gelbe Farbe, wird aber sowohl durch Zusatz von Natronlauge wie von Säure entfärbt. Die tiefgelben Lösungen scheinen mithin immer vom freien Ketimid herzurühren, während die Salze sowohl mit Säuren wie mit Basen farblos sind. In Äther ist das Ketimid unlöslich, in Methanol leicht löslich, schwerer in Aceton. Zur Analyse wurde es aus Aceton mit Petroläther in krystallinischer Form gefällt. Schmelzpunkt unscharf bei 265° unter Zersetzung (Kap.).

0,0906 g gaben 8,35 ccm N bei 16° und 760 mm, 83 prozent. KOH.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6N$ (308,1):	Gefunden:
N	4,82
	4,81%

In überschüssiger verdünnter Schwefelsäure entsteht ein farbloses, im Gegensatz zum Chlorhydrat in Wasser schwer lösliches saures Sulfat.

0,3125 g gaben 0,1758 g SO_4Ba .

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6NS$ (401):	Gefunden:
S	7,98
	7,7%

Das Protocatechusäurenitril liefert mit Chlorwasserstoff eine unlösliche Additionsverbindung und geht, wahrscheinlich aus diesem Grunde, eine Kondensation mit Phloroglucintrimethyläther nicht ein.

Über eine Anzahl Farbreaktionen der verschiedenen im vorstehenden behandelten Ketonverbindungen gibt die folgende Tabelle Aufschluß.

	Methylen- dioxy- benzo- resorcin	Proto- cotoin	Isoproto- cotoin	Methyl- proto- cotoin	Cotogenin
NO_2H (65%) in der Kälte	gelb	blaugrün	rotbraun	rein grün	braun
NO_2H (65%) nach Aufkochen	orange	leuchtend rot	rotbraun	braun	braun
FeCl_3 in wäßrig- alkoh. Lösung des Ketons	braun	rotbraun	keine Reaktion	keine Reaktion	grün
Ebenso nach Zu- satz von CO_2Na_2	Entfärb.	Entfärb.	—	—	rot
SO_3H_2 konz. kalt	gelb	orange- gelb	orange- gelb	orange- gelb	gelb
Ebenso nach kurzem Erhitzen	olivgelb	orange- braun	orange- rot	orange- rot	Entfärb.
Ebenso nach Zu- satz von BO_2H_3	kein Um- schlag	orange	kein Um- schlag	kein Um- schlag	kein Um- schlag
HCl rauchend	gelb	gelb	rot	gelb	gelb
NaOH 20prozent.	gelb löslich	gelb un- löslich	gelb un- löslich	weiß un- löslich	gelb löslich
NaOH verdünnte	gelb	hellgelb	hellgelb	unlöslich	tiefgelb

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität
Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Über Rhodanpropionsäuren

Von Arne Fredga

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 17. Juni 1929)

Vor mehr als 50 Jahren stellte Klason¹⁾ die Rhodanessigsäure dar. Von den höheren Homologen haben später Wheeler und Barnes²⁾ einige Ester untersucht; die freien Rhodancarbonsäuren und ihre Salze sind dagegen bisher unbekannt. Auf Veranlassung von Herrn Professor L. Ramberg habe ich das Studium dieser in mehreren Hinsichten interessanten Körperklasse aufgenommen.

Klason erhielt die Rhodanessigsäure durch Einwirkung von Rhodankalium auf chloressigsäures Natrium und nachherige Zersetzung der Alkalisalze mit Schwefelsäure. Die freie Säure wird als ein farbloses, stark saures Öl beschrieben. Sie nimmt in saurer Lösung leicht ein Molekül Wasser auf und geht in die gut krystallisierende Carbaminyl-thioglykolsäure über. Durch Behandlung von dieser Säure oder den Estern der Rhodanessigsäure mit konzentrierter Salzsäure erhielt Klason einen schwach sauren Körper von der Zusammensetzung der Rhodanessigsäure. Er erwies sich als identisch mit einer Verbindung, die Volhard³⁾ in anderer Weise dargestellt hatte, und die als Senfölessigsäure angesehen wurde. Später hat Liebermann⁴⁾ gezeigt, daß diese Verbindung ein Diketothiazolidin darstellt; trotzdem wird sie in der Literatur oft mit dem Namen Senfölessigsäure bezeichnet. Einige Homologen des Diketothiazolidins haben Wheeler und Barnes²⁾ aus

¹⁾ Ber. 10, 1846 (1877).

²⁾ Amer. Chem. Journ. 24, 75 (1900).

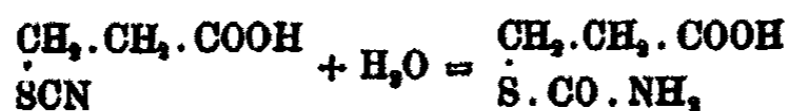
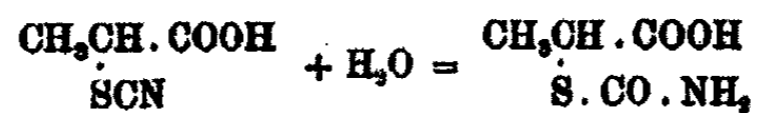
³⁾ Dies. Journ. [2] 9, 6 (1874).

⁴⁾ Ber. 12, 1593 (1879).

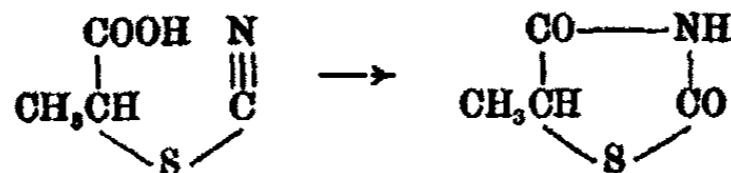
den oben erwähnten Estern dargestellt. Auch die Struktur der von Klason beschriebenen Rhodanessigsäure ist mehrmals diskutiert worden; durch die Untersuchungen von Wheeler und Merriam¹⁾ dürfte sie endgültig festgestellt sein.

Die α - und β -Rhodanpropionsäuren habe ich aus den entsprechenden Halogenpropionsäuren dargestellt und in kristallisiertem Zustande erhalten. Es zeigte sich dabei, daß man die unterkühlten Schmelzen mit Krystallen der analogen Selenocycanocarbonsäuren impfen kann; auch die Rhodanessigsäure ließ sich in dieser Weise zum Krystallisieren bringen. Die Rhodanverbindungen sind also höchstwahrscheinlich mit den Selenocyanverbindungen isomorph.

Die Rhodanpropionsäuren gehen durch Aufnahme von Wasser in Carbaminythiomilchsäure bzw. Carbaminylthiohydracrylsäure über:



Die α -substituierte Säure reagiert hierbei wesentlich leichter als das β -Derivat. Aus Carbaminythiomilchsäure ließ sich die „Senföpropionsäure“ oder Methyl-diketothiazolidin darstellen. Möglicherweise wird diese Verbindung auch aus Rhodanpropionsäure durch direkte Umlagerung gebildet:



So wurde sie z. B. durch Einwirkung von HCl auf rhodanpropionsaures Kalium in absolutem Äther erhalten. Ich werde diese Frage später näher untersuchen.

Um die Bedingungen für eine Spaltung der Rhodanpropionsäure in ihre optisch aktive Komponenten zu prüfen, versuchte ich einige Salze von organischen Basen darzustellen. Zuzufolge der Unbeständigkeit der Säure hatten die Versuche wenig Erfolg; nur von Arylaminen wurden kristallisierte Verbindungen

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 286 (1901).

erhalten, die aber keine Salze, sondern Arylamide der Carbaminyl-thiomilchsäure sind.

Die aktive Rhodanpropionsäure wurde deshalb aus aktiver Brompropionsäure dargestellt. Da die Herstellung optisch reiner Brompropionsäure umständlich und zeitraubend ist, wurde als Ausgangsmaterial 85—90 Prozent aktive Säure verwendet. Sowohl das erhaltene rhodanpropionsaure Kalium als die daraus freigemachte Säure zeigte dieselbe Drehungsrichtung wie das Ausgangsmaterial. Die aktive Säure läßt sich ohne Racemisierung in Carbaminyl-thiomilchsäure überführen, wobei die Drehungsrichtung geändert wird. Die Reaktion läßt sich in wäßriger Lösung polarimetrisch gut verfolgen und verläuft nach einer monomolekularen Formel.

Die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf die aktive Carbaminyl-thiomilchsäure bei Zimmertemperatur führt dagegen zu einem inaktiven Methyl-diketothiazolidin. Aus der Strukturformel geht hervor, daß das am asymmetrischen Kohlenstoff stehende Wasserstoffatom als beweglich anzusehen ist; die Racemisierung sollte dann mit einer tautomeren Umlagerung verbunden sein. Kallenberg¹⁾ hat für die Racemisierung der von ihm dargestellten N-Alkyl-diketo-thiazolidinessigsäuren dieselbe Erklärung gegeben. Diese Verbindungen lassen sich jedoch in aktiver Form fassen; es scheint somit, daß die Neigung zur Enolisierung in diesem Falle weniger ausgesprochen ist.

In alkalischer Lösung werden sowohl Rhodanpropionsäure als Carbaminylthiomilchsäure in Thiomilchsäure überführt. Das Reaktionsprodukt zeigt dieselbe Drehungsrichtung wie die Carbaminylthiomilchsäure.

Beschreibung der Versuche

Rhodanessigsäure

Die Säure wurde nach Klason dargestellt und als ein Öl erhalten. Durch einige Krystalle von Selencyanessigsäure wurde sie zum Krystallisieren angeregt; nach kurzer Zeit war sie vollständig erstarrt. Die feste Säure schmolz bei 35—40°

¹⁾ Ber. 56, 316 (1923).

und konnte nicht umkrystallisiert werden. Sie war äußerst zerfließlich und ließ sich nur kurze Zeit aufbewahren. Da diese Säure früher dargestellt und recht gut charakterisiert ist, habe ich sie nicht näher untersucht.

α -Rhodanpropionsäure

Zu einer frisch bereiteten, möglichst konzentrierten Lösung von α -brompropionsaurem Kalium wird die berechnete Menge festes Rhodankalium gesetzt. Die Lösung wird zuerst mit einem Ventilator, dann im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne eingedampft und die Krystallmasse mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Das beim Erkalten auskrystallisierende Kaliumsalz wird ein- bis zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weiße Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. In Alkohol ist es mäßig löslich; bei Gegenwart von Wasser ist die Löslichkeit bedeutend größer.

0,1972 g gaben 0,1018 g K_2SO_4 .
 0,2647 g „ 19,11 ccm N bei 12,5° und 727 mm.
 0,1275 g „ 0,1761 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_4O_2NSK$:		Gefunden:
K	23,11	23,17 %
N	8,28	8,26 „
S	18,95	18,97 „

Das Natriumsalz wurde in derselben Weise aus Rhodannatrium und brompropionsaurem Natrium dargestellt. Es bildet weiße Nadeln oder Prismen, ist in Wasser etwas weniger löslich als das Kaliumsalz und in Alkohol schwer löslich.

0,2323 g gaben 0,1078 g Na_2SO_4 .
 0,2088 g „ 16,88 ccm N bei 19° und 743,5 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_2NSNa$:		Gefunden:
Na	15,02	14,97 %
N	9,15	9,16 „

Das Calciumsalz wurde durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium erhalten und ließ sich aus Wasser umkrystallisieren. Es bildet kleine, wohl ausgebildete Prismen und hat 2 Moleküle Krystallwasser.

0,3039 g gaben 0,1231 g $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_4H_4O_2NS)_2Ca + 2aq$:		Gefunden:
Ca	11,91	11,95 %

Aus der freien Säure und Bariumcarbonat wurde ein Bariumsalz dargestellt. Es krystallisierte erst, wenn die Lösung bis zur Sirupdicke eingedampft wurde. Die Analysen gaben keine gut stimmenden Zahlen; wahrscheinlich liegt ein Gemisch von mehreren Hydraten vor.

Salze von Schwermetallen konnten nicht erhalten werden.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kaliumsalz, in Wasser von 20° gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure in alkoholfreiem, über NaOH destilliertem Äther aufgenommen. Beim Eindampfen der mit CaCl_2 getrockneten Lösung im Vakuum über Schwefelsäure wurde die Rhodanpropionsäure in krystallisiertem Zustande erhalten. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Aus Benzol, Toluol oder Chloroform läßt sie sich umkrystallisieren. Zweimal aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt sie bei $49,5-51^{\circ}$. Die Säure bildet vierseitige Tafeln mit den Winkeln $82,5^{\circ}$ und $96,5^{\circ}$ (im Mikroskop gemessen); zuweilen sind die spitzwinkligen Ecken quer abgeschnitten, so daß die Tafeln sechseckig erscheinen. Die von mir früher beschriebene α -Selenocyanpropionsäure¹⁾ zeigt dieselbe Ausbildung und auch denselben Winkel.

Die Säure hat stark sauren Geschmack, entwickelt mit Carbonaten lebhaft Kohlensäure und läßt sich mit Phenolphthalein als Indicator scharf titrieren. In der Luft zerfließt sie ziemlich schnell; nach etwa einem Tage krystallisiert die Carbaminyl-thiomilchsäure aus. Auch wenn die α -Rhodanpropionsäure im Vakuum über P_2O_5 aufbewahrt wird, zerfließt sie nach einigen Wochen zu einem dicken Öl, das Methyl-dikethiazolidin enthält.

Die Affinitätskonstante wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bei $25,00^{\circ}$ bestimmt. Infolge der Bildung der schlechter leitenden Carbaminyl-thiomilchsäure nimmt das Leitvermögen während der Messung ab; die Änderung beträgt etwa 1% in 10 Minuten. Jede Lösung wurde deshalb aus vorgewärmtem Wasser bereitet und der Augenblick, wo sich die Säure gerade gelöst hatte, wurde notiert. Das Leitvermögen wurde möglichst schnell gemessen und die Änderung während 20 Minuten

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 56 (1929).

verfolgt. Das Leitvermögen zu dem oben erwähnten Zeitpunkt wurde dann durch graphisches Extrapolieren ermittelt. In dieser Weise wurde eine recht gute Konstante erhalten.

$$\mu_{\infty} = 868$$

ν	μ	100 α	$k \cdot 10^{-3}$
8,612	58,98	16,80	3,69
18,75	85,02	23,10	3,70
36,95	112,2	30,48	3,62
63,87	139,4	37,87	3,62
126,8	177,4	48,21	3,56
189,1	202,8	55,12	3,58
226,1	214,2	58,21	3,59
416,4	249,2	67,78	3,42
927,1	298,7	81,17	3,77

Mittel: $3,62 \cdot 10^{-3}$

Für die Konstante der Rhodanessigsäure hat Ostwald¹⁾ den Wert $2,65 \cdot 10^{-3}$ gefunden; die α -Rhodanpropionsäure ist also deutlich stärker.

0,2058 g verbrauchten 15,75 ccm 0,1002-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
181,1	180,7

0,2012 g gaben 18,57 ccm N bei 15° und 740 mm.

0,1908 g „ 0,8854 g BaSO₄.

Berechnet für C ₄ H ₅ O ₂ NS:	Gefunden:
N 10,68	10,65 %
S 24,46	24,14 „

(-)- α -Rhodanpropionsäure

Aus der zugänglichen linksdrehenden Brompropionsäure wurde rhodanpropionsaures Kalium von der spezifischen Drehung $[\alpha] = -54,8$ erhalten (0,2701 g in Wasser zu 5,01 ccm gelöst). Diese wie alle folgenden Drehungsangaben beziehen sich auf die Wellenlänge des Na-Lichtes und die Temperatur 25,0°. Durch viermaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde die Drehung bis $-58,2^\circ$ gesteigert und blieb dann bei nochmaligem Umkrystallisieren konstant. Dieses Salz dürfte also der reinen Linksform entsprechen. Die Ausbeute aus

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 3, 179 (1889).

24,5 g Brompropionsäure betrug 8,1 g. Das Salz bildet weiße Nadeln mit gerader Auslöschung. Es ist völlig beständig.

0,2572 g gaben 0,1823 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_4H_7O_2NSK$:	Gefunden:
K 23,11	23,08 %

0,2700 g, in Wasser zu 5,01 ccm gelöst, zeigten im 1 dm-Rohr die Drehung $-8,135^\circ$: $[\alpha] = -58,2^\circ$; $[M] = -98,4^\circ$.

Wenn das Salz größere Mengen inaktive Verbindung enthält, bildet es charakteristische Krystalle von tetraederähnlichem Habitus, die sowohl der racemischen als der aktiven Form durchaus unähnlich sind.

Die $(-)\alpha$ -Rhodanpropionsäure wurde wie die Racemsäure aus dem Kaliumsalz freigemacht und zuerst aus Benzol, dann aus Chloroform umkrystallisiert. Sie bildet rechteckige Tafeln mit gerader Auslöschung und schmilzt bei $51-53^\circ$, also etwas höher als die Racemverbindung. Da die Drehung in wässriger Lösung klein ist und zudem sich schnell ändert, wurde sie in absolutem Alkohol bestimmt. Da die Säure unbeständig ist und leicht in Verbindungen von entgegengesetzter Drehungsrichtung überführt wird, ist der Messung kein allzugroßer Wert beizulegen.

0,1236 g verbrauchten 8,76 ccm 0,1073-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
131,1	131,4

0,1847 g gaben 17,04 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_4H_7O_2NS$:	Gefunden:
N 10,68	10,67 %

0,1600 g, in abs. Alkohol zu 5,00 ccm gelöst, zeigten im 1 dm-Rohr die Drehung $-1,76^\circ$: $[\alpha] = -55,0^\circ$; $[M] = -72,1^\circ$.

$(+)\alpha$ -Rhodanpropionsäure

Das Kaliumsalz wurde aus $(+)\alpha$ -Brompropionsäure dargestellt und bis zur maximalen Drehung umkrystallisiert. Mit Ausnahme der Drehungsrichtung ist es dem $(-)$ -Salz völlig ähnlich.

0,2904 g gaben 0,1494 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_4H_7O_2NSK$:	Gefunden:
K 23,11	23,08 %

0,2642 g, in Wasser zu 5,00 ccm gelöst, zeigten im 1 dm-Rohr die Drehung $+3,08^\circ$: $[\alpha] = +58,8^\circ$; $[M] = +98,6^\circ$.

Die aus dem Salz erhaltene Säure wurde zweimal aus Toluol umkrystallisiert und schmolz danach bei $50-53^\circ$. Sie war der (—)-Verbindung äußerlich völlig ähnlich.

0,2909 g verbrauchten 20,50 ccm 0,1082-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
131,1	131,2

0,1660 g, in abs. Alkohol zu 5,00 ccm gelöst, zeigten im 1 dm-Rohr die Drehung $+1,80^\circ$: $[\alpha] = +54,2^\circ$; $[M] = +71,1^\circ$.

Carbaminyl-thiomilchsäure

Am besten erhält man diese Säure, wenn man eine wäßrige Lösung der α -Rhodanpropionsäure mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach einigen Tagen hat die Carbaminyl-thiomilchsäure in oft zentimeterlangen Prismen auskrystallisiert. Die Säure ist in Wasser, Äther und Essigester ziemlich, in Alkohol und Aceton leicht, in Chloroform und Benzol schwer löslich. Aus heißem Wasser läßt sie sich nicht gut umkrystallisieren, da sie teilweise zersetzt wird und auch geringe Mengen von Verunreinigungen das Krystallisationsvermögen stark beeinträchtigen. Dagegen kann man mit Vorteil die Säure in kaltem Wasser lösen und im Vakuum über Schwefelsäure auskrystallisieren lassen. Größere Mengen lassen sich, allerdings mit erheblichem Materialverlust, aus Alkohol oder Alkohol + Chloroform umkrystallisieren. In alkalischer Lösung wird die Säure unter Bildung von Thiomilchsäure schnell zersetzt. Gleich der Carbaminyl-thioglykolsäure¹⁾ läßt sie sich alkalimetrisch nicht titrieren. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 125° unter Gasentwicklung.

Die Affinitätskonstante wurde bei $25,00^\circ$ bestimmt; die dazu verwendete Säure war aus Wasser, Alkohol und Alkohol + Chloroform umkrystallisiert.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 255 (1909).

$$\mu_{\infty} = 866$$

ν	μ	100 α	$k \cdot 10^{-4}$
8	18,15	4,960	8,28
16	25,64	7,006	8,30
32	35,76	9,771	8,31
64	49,84	13,48	8,28
128	67,38	18,41	8,24
256	91,09	24,87	8,22
512	121,7	33,26	8,24
1024	159,8	43,53	8,28

Mittel: $8,26 \cdot 10^{-4}$

Die Säure ist somit deutlich stärker als die Carbaminyl-thioglykolsäure, für welche Holmberg¹⁾ den Wert $2,66 \cdot 10^{-4}$ gefunden hat.

0,1857 g gaben 15,26 ccm N bei 16,5° und 734 mm.
0,1658 g „ 0,2587 g BaSO₄.

Berechnet für C ₄ H ₇ O ₂ NS:		Gefunden:
N	9,39	9,36 %
S	21,50	21,48 „

Arylamide der Carbaminyl-thiomilchsäure

Versetzt man eine wäßrige Lösung von rhodanpropionsaurem Kalium mit Arylamin-chlorhydrat, krystallisiert nach einiger Zeit ein Körper von der Zusammensetzung des rhodanpropionsauren Amins aus. Dieselbe Verbindung läßt sich aus Brompropionsäure, Arylamin und Rhodankalium in Alkohol-lösung direkt darstellen. Frerichs und Beckurts²⁾, die eine große Anzahl analoger Verbindungen dargestellt haben, zeigten, daß sie keine Salze, sondern Arylamide der betreffenden Carbaminyl-thiocarbonsäuren sind. Die Verbindungen sind in Alkohol mehr oder weniger löslich, in Wasser unlöslich.

Das von Frerichs und Beckurts schon beschriebene Carbaminyl-thiomilchsäure-anilid habe ich aus rhodanpropionsaurem Kalium und Anilin erhalten. Es zeigte den von den genannten Forschern angegebenen Schmp. 117°.

¹⁾ Dies. Journ. [3] 79, 255 (1909).

²⁾ Dies. Journ. [2] 66, 172 (1902); 74, 25 (1906); Archiv d. Pharmazie 258, 136 (1915).

Carbaminyl-thiomilchsäure-o-toluidid

Die Verbindung wurde aus o-Toluidin, Brompropionsäure und Rhodankalium dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie weiße, vierseitige Tafeln mit rhombischem Umriß, die bei 135—137° schmelzen.

0,2227 g gaben 22,88 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2S$:		Gefunden:
N	11,76	11,79 %

Carbaminyl-thiomilchsäure-p-toluidid

Die Verbindung wurde aus rhodanpropionsaurem Kalium und o-Toluidin-chlorhydrat erhalten. Feine, zuweilen haarförmige Nadeln von dem Schmp. 114—115°.

0,2562 g gaben 25,75 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2S$:		Gefunden:
N	11,76	11,76 %

Carbaminyl-thiomilchsäure- α -naphthylamid

wurde aus rhodanpropionsaurem Kalium und salzsaurem α -Naphthylamin erhalten. Sechseckige Tafeln, die durch Oxydationsprodukte des α -Naphthylamins schwach bräunlich gefärbt sind und bei 161—162° schmelzen.

0,2066 g gaben 18,22 ccm N bei 17° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2S$:		Gefunden:
N	10,22	10,25 %

Carbaminyl-thiomilchsäure- β -naphthylamid

Die Verbindung wurde teils über rhodanpropionsaures Kalium, teils direkt aus Brompropionsäure, Rhodankalium und β -Naphthylamin erhalten. Die Produkte waren völlig identisch. Weiße Tafeln mit quadratischem Umriß, die bei 154—156° schmelzen.

0,2177 g gaben 19,82 ccm N bei 19° und 746 mm.

0,1898 g „ 0,1612 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2S$:		Gefunden:
N	10,22	10,18 %
S	11,69	11,66 „

(+)-Carbaminy-l-thiomilchsäure

Aus hochaktivem, linksdrehendem Kalium-rhodanpropionat wurde eine Carbaminy-l-thiomilchsäure erhalten, die nach Umkrystallisieren aus kaltem Wasser die Drehung $[\alpha] = +93,2^\circ$ zeigte. Sie wurde jetzt zweimal unter denselben Bedingungen umkrystallisiert, wobei jedesmal etwa 40% der Säure zurückgewonnen wurde. Nach der ersten Umkrystallisation war die Drehung $94,6$, nach der zweiten $94,7^\circ$. Die Messungen sind an beinahe gleich starke Lösungen ausgeführt. Da die letzte Differenz weit innerhalb der Fehlergrenzen liegt, kann man das Produkt als reine (+)-Säure betrachten. Sie bildet farblose Prismen, die der Racemform recht ähnlich sind und bei 117° unter Gasentwicklung schmelzen. Es kommt zuweilen vor, daß man Präparate erhält, die wegen partieller Zersetzung durch die stark drehende Dithiodilactylsäure unreinigt sind und deshalb höhere Aktivität zeigen; sie schmelzen dann bedeutend niedriger und unscharf.

0,2040 g gaben 16,28 ccm N bei 14° und 746,5 mm.

Berechnet für $C_4H_7O_3NS$:	Gefunden:
N	9,33 %
9,39	

0,2069 g, in Wasser zu 5,00 ccm gelöst, zeigten im 1 dm-Rohr die Drehung $+3,92^\circ$: $[\alpha] = +94,7^\circ$; $[M] = +141,8^\circ$.

Die Drehung wurde auch in 0,53-n-Salzsäure gemessen; sie wurde in diesem Falle etwas höher gefunden: $[\alpha] = +95,5^\circ$; $[M] = +142,4^\circ$.

(-)-Carbaminy-l-thiomilchsäure

Aus der reinen (+)-Rhodanpropionsäure wurde eine Säure erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 117° (Zersetzung) und die spezifische Drehung $-94,0^\circ$ zeigte. Das Präparat war mutmaßlich nicht ganz rein; doch war die erhaltene Menge für weiteres Umkrystallisieren nicht ausreichend.

0,1944 g, in Wasser zu 5,00 ccm gelöst, zeigten im 1 dm-Rohr die Drehung $-3,655^\circ$: $[\alpha] = -94,0^\circ$; $[M] = -140,2^\circ$.

Methyl-diketothiazolidin

Diese von Wheeler und Barnes¹⁾ beschriebene Verbindung habe ich durch längeres Einwirken von konzentrierter

¹⁾ Amer. Chem. Journal 24, 75 (1900).

Salzsäure auf Carbaminyl-thiomilchsäure erhalten. Wie oben erwähnt, ließ sie sich auch darstellen durch Einwirkung von HCl auf in absolutem Äther suspendiertes rhodanpropionsaures Kalium. Sie bildet weiße Tafeln von eigenartigem, etwas süßlichem Geschmack. Die aus Benzol + Petroläther zweimal umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 48—50° (W. und B. 46—47°). Auffallenderweise zeigt sie fast denselben Schmelzpunkt wie die isomere Rhodanpropionsäure (49,5—51°).

0,2077 g gaben 19,92 ccm N bei 20,5° und 749 mm.

Berechnet für $C_4H_5O_2NS$:	Gefunden:
N 10,68	10,66 %

Aus optisch-aktivem Ausgangsmaterial wurde nur racemische Verbindung erhalten.

β -Rhodanpropionsäure

Die Umsetzung zwischen β -chlorpropionsauren Salzen und Alkalirhodaniden verläuft bei Zimmertemperatur recht träge und meine Versuche, die Reaktion durch Erwärmen zu beschleunigen, hatten keinen Erfolg; vielmehr wurden die Nebenreaktionen, namentlich die Bildung von Acrylsäure, begünstigt. Auch war es nicht möglich, das Kaliumsalz der β -Rhodanpropionsäure in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Nach vielen Versuchen gelang es mir, die Säure in folgender Weise darzustellen.

β -Chlorpropionsäure wurde in konzentrierter wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Krystallsoda neutralisiert und mit festem Rhodannatrium versetzt. Nachdem die Lösung 3—4 Wochen bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde das Wasser im Vakuum über Schwefelsäure entfernt und die Krystallmasse mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten krystallisierte das Natriumsalz der β -Rhodanpropionsäure in weißen Nadeln; erst nach drei- bis viermaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel wurde es in völlig reinem Zustande erhalten.

0,2299 g gaben 0,1066 g Na_2SO_4 .

0,2258 g „ 18,71 ccm N bei 21° und 726 mm.

0,1527 g „ 0,2807 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_5O_2NSNa$:	Gefunden:
Na 15,02	15,01 %
N 9,15	9,19 „
S 20,95	20,76 „

Die freie Säure wurde ganz wie die α -Rhodanpropionsäure isoliert. Sie bildet ein farbloses Öl von stark saurem Geschmack, das in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 7,5–8,5°. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser leicht löslich. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes ließ sie sich nicht umkrystallisieren. Nach den Analysen und dem recht scharfen Schmelzpunkt zu urteilen, dürfte sie jedoch rein gewesen sein.

0,8186 g verbrauchten 22,28 ccm 0,1078-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet: 181,1 Gefunden: 181,5

0,1826 g gaben 16,58 ccm N bei 17° und 760 mm.

0,1816 g „ 0,3206 g BaSO₄.

Berechnet für C₄H₆O₂NS: Gefunden:
N 10,68 10,66 %
S 24,46 24,25 „

Bei der Leitfähigkeitsbestimmung wurde gefunden, daß die Säure weit beständiger als α -Rhodanpropionsäure ist. Die wäßrige Lösung ändert ihren Widerstand im Verlauf mehrerer Stunden nicht merklich. Die Bestimmung wurde bei 25,00° ausgeführt.

$$\mu_{\infty} = 868$$

ν	μ	100 α	$k \cdot 10^{-4}$
7,828	11,08	2,997	(1,26)
14,65	15,76	4,282	1,31
29,29	22,26	6,048	1,33
49,97	28,67	7,791	1,32
58,59	31,19	8,475	1,34
99,94	39,86	10,88	1,31
199,9	55,01	14,95	1,32
399,8	75,38	20,48	1,32
799,5	101,9	27,69	1,33

Mittel: $1,32 \cdot 10^{-4}$

Die Säure ist somit etwas schwächer als die β -Selenocyanpropionsäure, für welche ich den Wert $k = 1,40 \cdot 10^{-4}$ gefunden habe.¹⁾ Bei den α -Verbindungen ist der Fall gerade umgekehrt; die Konstanten der α -Rhodanpropionsäure und der α -Selenocyanpropionsäure sind $3,62$ bzw. $2,31 \cdot 10^{-3}$. Ein solches Verhältnis ist ja recht auffallend, steht aber nicht ganz vereinzelt da. So hat Lichty²⁾ die β -Brompropionsäure stärker als die

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 56 (1929). ²⁾ Ann. Chem. 319, 381 (1901).

β -Chlorpropionsäure gefunden, während sonst die chlosubstituierten Carbonsäuren immer die größeren Affinitätskonstanten zeigen. Jedenfalls ist es ja denkbar, daß die β -Rhodanpropionsäure nicht völlig rein war; ich werde deshalb die Frage in der Zukunft näher untersuchen.

Um die Säure in Carbaminyl-mercaptosäure zu überführen, wurden 1,3 g mit 5 ccm 4-n-Salzsäure übergossen und im Vakuum über KOH + Schwefelsäure gesetzt. Nach 2 Tagen war die Lösung zu einer festen Krystallmasse erstarrt, die abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Ausbeute 0,7 g. Das Produkt bildete farblose, rechteckige Tafeln, die bei 149—150° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie war also mit der von Langlet¹⁾ sowie von Holmberg²⁾ beschriebenen Carbaminyl-thiohydracrylsäure identisch. Diese Verbindung läßt sich also, wie zu erwarten, in guter Ausbeute aus β -Rhodanpropionsäure erhalten.

0,2011 g gaben 16,54 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für $C_4H_7O_2NS$:	Gefunden:
N	9,39
	9,39 %

Kinetische Versuche

Hydratisierung der α -Rhodanpropionsäure

Die Bildung von Carbaminyl-thiomilchsäure aus α -Rhodanpropionsäure läßt sich, wie oben erwähnt, polarimetrisch verfolgen. Um die Reaktionsbedingungen festzustellen, habe ich den folgenden Versuch ausgeführt. Aus Kaliumrhodanpropionat von $-57,0^\circ$ (97,9% aktive Verbindung) wurde eine 0,2846-n-Lösung in verdünnter Salzsäure bereitet. Die Salzsäuremenge war so berechnet, daß die Lösung an freier HCl 0,53-normal wurde. Die Lösung wurde in ein 2 dm-Rohr gebracht und die Drehung von Zeit zu Zeit gemessen. Sie stieg bis zu $+7,94^\circ$ an; danach wurde während mehreren Tagen keine Änderung beobachtet. In einem Parallelversuch wurde unter denselben Bedingungen die Enddrehung $7,91^\circ$ erhalten. Die molekulare Drehung der (+)-Carbaminyl-thiomilchsäure habe ich in 0,53-n-Salzsäure zu $+142,4^\circ$ gefunden; eine aus 97,9 Prozent aktiver Substanz hergestellte 0,2846-n-Lösung sollte somit im

¹⁾ Ber. 24, 3849 (1891).

²⁾ Ber. 47, 163 (1914).

2 dm-Rohr die Drehung $+7,95^\circ$ zeigen. Man dürfte hieraus schließen, daß die Reaktion eindeutig und ohne Racemisierung verläuft.

Die Apparatur und Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei meiner Untersuchung¹⁾ über die Zersetzung der α -Selenocyanpropionsäure. Die Versuchstemperatur war $25,00 \pm 0,03^\circ$. Da die Reaktion einer monomolekularen Formel folgt, kann man den Nullpunkt beliebig wählen. Ich habe deshalb bei schnell verlaufenden Reaktionsserien von der ersten Ablesung gerechnet; bei den langsamen wurde aus mehreren Ablesungen ein Nullpunkt graphisch ermittelt. In den folgenden Versuchen war die Konzentration der α -Rhodanpropionsäure etwa 0,3-normal. α bezeichnet den beobachteten Drehungswinkel, z die Zeit in Minuten und k die Geschwindigkeitskonstante, berechnet nach der Formel:

$$k = \frac{1}{z} \log_{10} \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$$

Tabelle I
[HCl] = 0,53; [KCl] = 0

z	α	$k \cdot 10^4$
0	-1,26	—
155	+0,785	7,07
180	+1,055	7,06
205	1,305	7,01
230	1,565	7,04
255	1,795	7,01
280	2,085	7,03
300	2,21	7,02
370	2,795	7,03
395	2,975	7,00
420	3,165	7,01
450	3,385	7,03
480	3,585	7,02
510	3,78	7,02
540	3,95	7,00
605	4,33	7,03
640	4,52	7,04
680	4,71	7,03
720	4,89	7,02
760	5,07	7,03
∞	+7,64	—
Mittel: 7,03		

Tabelle II
[HCl] = [KCl] = 0

z	α	$k \cdot 10^4$
0	-1,745	—
200	+0,81	6,80
225	1,07	6,78
250	1,32	6,76
275	1,56	6,75
300	1,81	6,78
365	2,355	6,72
390	2,565	6,73
420	2,79	6,70
450	3,015	6,70
480	3,22	6,69
510	3,425	6,72
540	3,62	6,68
605	4,01	6,68
640	4,19	6,65
680	4,405	6,65
720	4,605	6,65
760	4,78	6,63
∞	+7,75	—
Mittel: 6,71		

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 56 (1929).

Tabelle III			Tabelle IV		
[HCl] = 0,58:[KCl] = 1,29			[HCl] = 9,75:[KCl] = 0		
x	α	$k \cdot 10^4$	x	α	$k \cdot 10^4$
0	-1,29	—	0,00	+1,89	—
205	+0,97	5,86	1,85	8,38	558
255	1,395	5,80	2,40	8,745	554
315	1,89	5,80	2,93	4,08	558
400	2,585	5,82	3,78	4,595	558
465	2,985	5,84	4,80	5,10	558
580	3,89	5,84	5,68	5,475	551
620	3,91	5,87	6,68	5,90	555
700	4,325	5,89	7,57	6,22	551
780	4,685	5,90	8,55	6,58	557
1890	6,44	5,88	9,70	6,855	551
∞	+7,815	—	10,77	7,12	552
		Mittel: 5,85	12,12	7,41	554
			18,60	7,66	558
			∞	+8,90	—
				Mittel: 554	

In 0,58-n-Salzsäure wird eine sehr gute monomolekulare Konstante erhalten (Tab. I). In der reinen wässrigen Lösung der α -Rhodanpropionsäure (Tab. II) ist die Konstante etwas kleiner und fällt innerhalb der Serie um etwa 3%. Dieses Verhältnis ist zweifelsohne der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration beim Übergang in die schwächere Carbaminyl-thiomilchsäure zuzuschreiben. Aus Tab. III geht hervor, daß Kaliumchlorid die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. In konzentrierter Salzsäure endlich (Tab. IV) ist die Geschwindigkeit außerordentlich gesteigert; die Reaktion ist in weniger als einer Stunde beendet. Doch erhält man auch hier eine tadellose Konstante. Zwecks Kontrolle wurde die überschüssige Salzsäure sofort nach Beendigung der Reaktion neutralisiert und die Carbaminyl-thiomilchsäure isoliert. Läßt man dagegen eine stark salzsaure Lösung von aktiver Säure längere Zeit stehen, sinkt die Drehung langsam infolge der Bildung von Methyl-diketothiazolidin.

Die Untersuchungen über Säurekatalyse und Neutralsalzwirkung werden fortgesetzt.

Racemisierung der aktiven α -Rhodanpropionsäure

Holmberg¹⁾ sowie Westerlund²⁾ haben gezeigt, daß Bromnatrium und Jodnatrium auf die entsprechenden optisch-aktiven Halogenbernsteinsäuren racemisierend wirken. α -Jodpropionsäure wird nach Hannerz³⁾ gleichfalls von Jodnatrium inaktiviert. In allen Fällen folgt die Racemisierung einer monomolekularen Formel. Der Effekt ist nach den genannten Forschern den Halogenionen zuzuschreiben; dem freien Halogen geht er, wie Westerlund gezeigt hat, völlig ab. Das Rhodan verhält sich bekanntlich in manchen Beziehungen den Halogenen ähnlich; es lag deshalb nahe, die Einwirkung von Rhodanionen auf aktive Rhodanpropionsäure zu untersuchen.

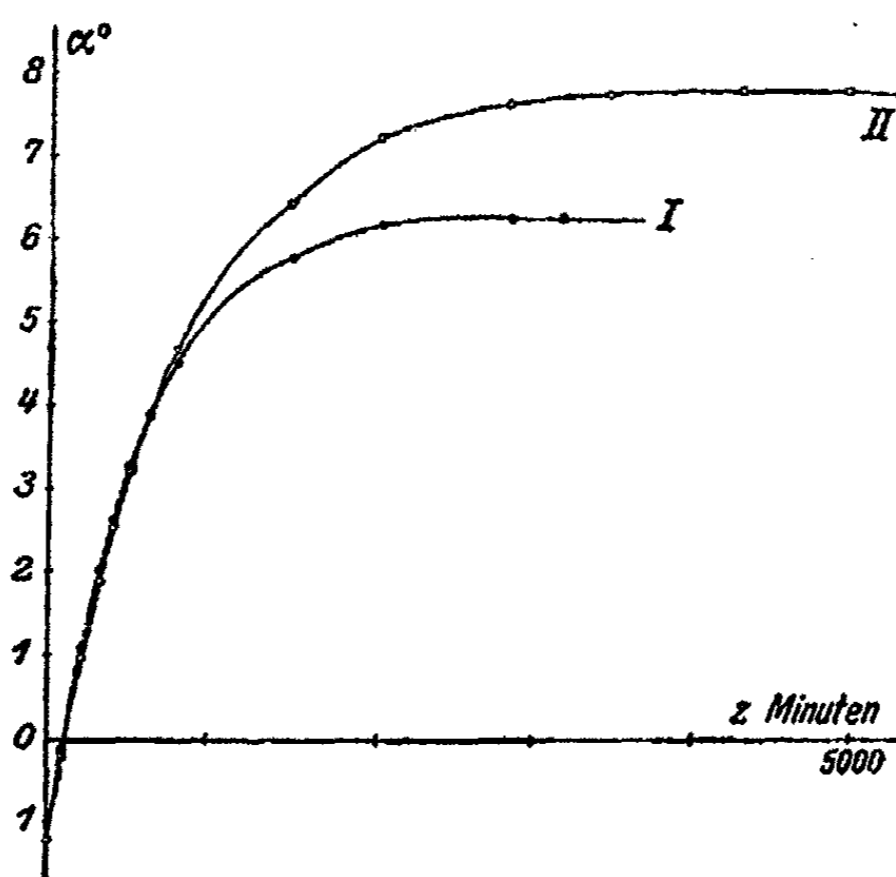


Fig. 1

In neutraler Lösung wurde keine Racemisierung beobachtet. In saurer Lösung wird ja die Rhodanpropionsäure schnell hydratisiert; die Drehung der gebildeten Carbaminyl-thiomilchsäure ist aber, wenn Rhodankalium zugegen war, nicht unbedeutend kleiner als berechnet. Da Rhodanionen auf die Drehung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 580 (1913).

²⁾ Ber. 48, 1179 (1915).

³⁾ Ber. 59, 1367 (1926).

des Reaktionsproduktes keinen besonderen Einfluß ausüben, muß man annehmen, daß die Rhodanpropionsäure vor der Hydratisierung zum Teil racemisiert wurde. Figur 1 zeigt den Verlauf der Drehungsänderung, teils (I) in einer salzsauren n-Rhodankaliumlösung, teils (II) in einer Lösung, wo das Rhodankalium unter sonst identischen Bedingungen durch Chlorkalium ersetzt war. Zwecks Kontrolle wurde die Carbaminyl-thiomilchsäure nach den Versuchen isoliert und in gut kristallisierendem Zustande erhalten.

Die Racemisierung kann als eine der Hydratisierung parallel verlaufende Reaktion verfolgt werden. Sind die Reaktionskonstanten bei zwei monomolekularen Parallelreaktionen k_1 und k_2 die anfängliche Konzentration des Ausgangsmaterials a und die Konzentrationen der Reaktionsprodukte zur Zeit z x_1 und x_2 , hat man bekanntlich:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{z} \log \frac{a}{a - (x_1 + x_2)} ;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} .$$

Im folgenden bedeuten k_2 die Racemisierungskonstante, K die aus der Drehungsänderung direkt berechnete Konstante ($k_1 + k_2$). Weiter sind α_0 und α_∞ die Anfangs- bzw. Enddrehungen der Serie, α die Drehung zur Zeit z (Minuten) und α'_∞ die Enddrehung in einem Versuch, wo, unter sonst identischen Bedingungen, das Rhodankalium durch Chlorkalium ersetzt war und wo also keine Racemisierung stattgefunden hat. Man hat dann die Formeln:

$$K = \frac{1}{z} \log_{10} \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha} ,$$

$$\frac{k_2}{K} = \frac{\alpha'_\infty - \alpha_\infty}{\alpha'_\infty} .$$

In allen Serien wurden die Reaktionslösungen aus genau abgewogenen Mengen Rhodankalium und rhodanpropionsaurem Kalium verschiedener Aktivität bereitet und mit so viel HCl versetzt, daß die Totalacidität 0,82 betrug. Die Rhodanpropionsäure war in allen Fällen 0,285-normal.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle V zusammengefaßt. Auf eine vollständige Wiedergabe aller Versuchsdaten wird verzichtet. Die Tabelle enthält den aus 17—20 Ablesungen

berechneten Mittelwert der Konstante (K) sowie die innerhalb der Serie beobachtete maximale Abweichung von diesem Mittelwert (ΔK). k_2 ist die Racemisierungskonstante, nach obiger Formel erhalten. \bar{k}_2 ist dieselbe Konstante mit natürlichen Logarithmen und die Zeit in Stunden berechnet.

Tabelle V

KSCN	$K \cdot 10^4$	$\Delta K \cdot 10^4$	α_∞	α'_∞	$k_2 \cdot 10^4$	\bar{k}_2
0,25	6,88	0,04	7,46	7,88	0,87	0,0051
0,50	7,24	0,08	5,315	6,025	0,88	0,0115
0,50	7,16	0,06	5,83	6,025	0,81	0,0112
0,75	7,55	0,10	6,62	7,855	1,18	0,0168
1,00	7,95	0,16	6,265	7,815	1,58	0,022

Es wurde auch ein Versuch mit 0,5-n-Rhodannatriumlösung ausgeführt: er gab den Wert $k_2 \cdot 10^4 = 0,84$, was mit den für Rhodankalium bei derselben Konzentration gefundenen Werten 0,81 und 0,88 in gutem Einklang steht.

Versuche bei höheren Rhodankaliumkonzentrationen waren nicht möglich, weil sich die Lösungen infolge Zersetzung des Rhodankaliums trübten.

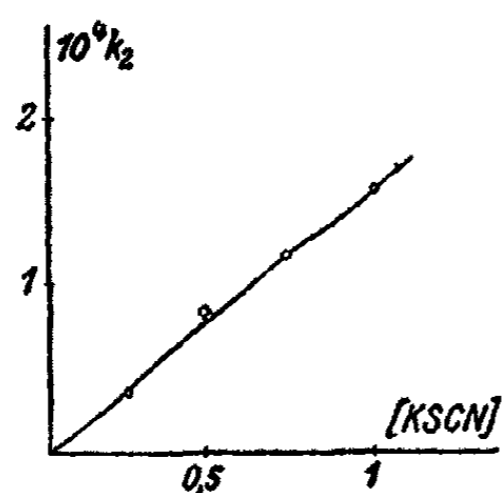


Fig. 2

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, ist die Racemisierungskonstante im untersuchten Gebiet eine lineare Funktion der Rhodankaliumkonzentration. Die Konstanten sind von derselben Größenordnung wie die von Holmberg für die Racemisierung der Brombernsteinsäure erhaltenen; er fand in 0,5-n-Lösung von NaBr 0,0068 (natürliche Logarithmen, Zeit in Stunden). Die

Racemisierungsgeschwindigkeit der Jodcarbonsäuren ist bedeutend größer.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität
Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Über Selencyanpropionsäuren (II) und α -Selencyanbuttersäuren

Von Arne Fredga

(Eingegangen am 24. Juni 1929)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über die α - und β -Selencyanpropionsäuren berichtet. Die α -Säure gab in saurer Lösung leicht Diselondilactylsäure, die in zwei deutlich verschiedenen, zweifellos stereoisomeren Formen erhalten wurde. Aus rechtsdrehender α -Brompropionsäure ließ sich eine rechtsdrehende α -Selencyanpropionsäure darstellen.

Von linksdrehender Brompropionsäure ausgehend, habe ich jetzt die linksdrehende Selencyanpropionsäure hergestellt und die reine (–)-Form in kristallisiertem Zustande erhalten. Die Säure ließ sich in eine ebenfalls kristallisierende, rechtsdrehende Diselondilactylsäure überführen, die hohe Aktivität zeigte. Auch β -Selencyanpropionsäure gibt beim Behandeln mit Salzsäure eine Diselenidsäure, die Diselendihydracrylsäure; wie zu erwarten, geht die Reaktion träger als bei der α -Verbindung. Die Säure erinnert betreffs ihrer physikalischen Eigenschaften sehr an die von Lovén²⁾ zuerst dargestellte analoge Dithiodihydracrylsäure, die später von mehreren Forschern, namentlich Biilmann³⁾, untersucht worden ist.

Die α -Selencyanbuttersäure und die α -Selencyanisobuttersäure wurden aus den entsprechenden Bromcarbonsäuren erhalten; beide lassen sich glatt in Diselenidsäuren überführen. Von der α -Diselen-dibuttersäure, die zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, könnte man zwei stereo-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 58 (1929).

²⁾ Dies. Journ. [2] 29, 377 (1884).

³⁾ Ann. Chem. 339, 365 (1905).

isomere inaktive Formen erwarten; jedoch habe ich nur eine Form erhalten, was vielleicht auf dem geringen Krystallisationsvermögen dieser Säure beruht. Die analoge Dithio-dibuttersäure ist nicht in krystallisiertem Zustande bekannt.

Die α -Diselen-diisobuttersäure ist eine schön krystallisierende Verbindung, die der analogen, von Lovén¹⁾, Biilmann²⁾ sowie Price und Twiss³⁾ untersuchten Dithio-diisobuttersäure recht ähnlich ist.

Die Diselenidsäuren lassen sich durch Jod in alkalischer Lösung oder Wasserstoffsperoxyd glatt oxydieren. Die Bindung zwischen den Selenatomen wird dabei unter Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff gesprengt und die Seleninsäuregruppe

$-\text{Se} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ wird ausgebildet. Einige dieser zweibasischen Selenincarbonsäuren habe ich in freiem Zustande erhalten. Ein Vertreter dieser Körperklasse, die *o*-Seleninbenzoesäure, ist vor mehreren Jahren von Lesser und Weiss⁴⁾ dargestellt worden; aliphatische Selenincarbonsäuren sind aber meines Wissens nicht früher beschrieben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Versuche.

Die im folgenden mitgeteilten polarimetrischen Messungen beziehen sich auf die Wellenlänge des Na-Lichtes und die Temperatur $25,00 \pm 0,05^\circ$. Die Affinitätskonstanten sind bei $25,00 \pm 0,02^\circ$ gemessen.

(-)- α -Selencyanpropionsäure

Aus der zugänglichen, etwa 85prozent. linksdrehenden α -Brompropionsäure wurde selencyanpropionsaures Kalium von der Drehung $[\alpha] = -57,0^\circ$ (0,2724 g in Wasser zu 5,01 ccm gelöst) erhalten. Das Salz krystallisierte wie die früher beschriebene (+)-Verbindung aus heißem Alkohol in Nadeln,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 110 (1886).

²⁾ Ann. Chem. 348, 131 (1906).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 95, 1053 (1909).

⁴⁾ Ber. 46, 2644 (1913).

die sich beim Erkalten in tetraederähnliche Krystalle verwandelten. Durch zwei Umkrystallisierungen stieg die spez. Drehung bis -59° ; nach der dritten waren die nadelförmigen Krystalle bei Zimmertemperatur stabil und die Aktivität stieg mit einmal bis $-65,8^\circ$. Nach der vierten Umkrystallisation wurde der Wert $-67,0^\circ$ gefunden; danach konnte die Drehung durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöht werden. Zwecks Kontrolle wurde ein anderes Präparat dargestellt und umkrystallisiert; die Drehung stieg in diesem Falle bis $-67,1^\circ$ an, und blieb dann unverändert. Offenbar stellen die nadelförmigen Krystalle die reine aktive Form dar; die tetraederähnlichen sind wahrscheinlich Mischkrystalle aus aktiver und racemischer Verbindung, die unter gewissen Bedingungen existenzfähig sind.

0,2699 g in Wasser zu 5,00 ccm gelöst, zeigten im 1 dm-Rohr die Drehung $-3,62^\circ$; $[\alpha] = -67,1^\circ$. $[M] = -145,1^\circ$.

Die Säure wurde wie die Racemverbindung mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Nach Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther im Vakuum über Schwefelsäure verdampft, wobei die Säure spontan krystallisierte. Sie wurde zuerst aus Benzol, dann aus Chloroform umkrystallisiert und schmolz danach bei $90-91^\circ$, also bedeutend höher als die Racemform ($69-70^\circ$). Die Säure krystallisiert in sechseitigen Tafeln mit den Winkeln 123° und $118,5^\circ$; wie ich früher erwähnt habe, bildet die racemische Verbindung ebenfalls sechseitige Tafeln, die jedoch die Winkel $96,5^\circ$ und $131,5^\circ$ zeigen. Die Löslichkeitsverhältnisse der aktiven Säure sind denen der Racemverbindung ähnlich.

0,2310 g verbrauchten 12,08 ccm 0,1073-n-Natronlauge,

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
178,2	178,2

0,2135 g gaben 14,62 ccm N bei $18,5^\circ$ und 745 mm.

Berechnet für $C_4H_5O_2NSe$:	Gefunden:
N 7,86	7,86 %

Da die Aktivität der Säure von der Art des Lösungsmittels sehr abhängig ist, wurde die Drehung in verschiedenen Medien gemessen. Es bedeuten: c die Konzentration in g/ccm,

L die Rohrlänge in dm und α der beobachtete Drehungswinkel.

Lösungsmittel	σ	L	α	$[\alpha]$	$[M]$
Alkohol (abs.) . . .	0,08754	1	-2,18°	-58,1°	-103,5°
Aceton	0,08668	1	-1,24	-88,8	- 60,2
Essigester	0,08692	1	-1,91	-51,7	- 92,2
Wasser	0,08668	1	-0,41	-11,2	- 19,9
Wasser	0,01851	2	-0,52	-14,2	- 25,1
n-Salzsäure	0,08564	2	+0,03	+ 0,4	+ 0,8

Die Drehung konnte durch Umkrystallisieren nicht erhöht werden.

(+)-Diselendilactylsäure

(-)-Selencyanpropionsäure wurde in 4-n-Salzsäure gelöst und etwa drei Wochen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde sie kurze Zeit auf 75° erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Verdampfen des Äthers zurückbleibende Sirup wurde in Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Aus der filtrierten Lösung wurde mit Alkohol ein amorphes Bariumsalz gefällt. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Diselendilactylsäure wurde in reinem Äther aufgenommen. Nach Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Äthers blieb ein goldgelber Sirup zurück, der beim Impfen mit (+)-Dithiodilactylsäure (von Herrn Prof. Dr. B. Holmberg in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt) erstarrte. Die Säure bildet lange Nadeln, die bei 43—45° schmelzen; sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (außer Petroläther) leicht löslich und ließ sich nicht umkrystallisieren.

0,1911 g verbrauchten 11,63 cem 0,1082-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
152,2	151,9

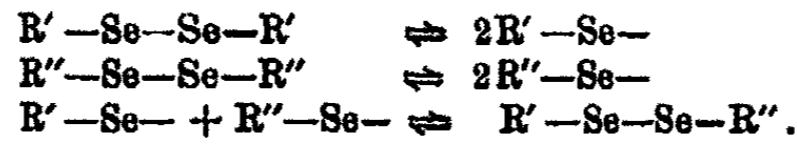
0,1286 g in Wasser zu 5,00 cem gelöst, zeigten im 1 dm-Rohr die Drehung + 6,21°: $[\alpha] = + 251,2^\circ$. $[M] = + 765^\circ$.

Da der Temperaturkoeffizient der Aktivität recht groß erschien, wurde dieselbe Lösung auch bei 20,00° gemessen: von der Dichteänderung der Lösung kann abgesehen werden.

Die Lösung zeigte bei 20° im 1 dm-Rohr die Drehung + 6,46°: $[\alpha] = + 261,3^\circ$. $[M] = + 796^\circ$.

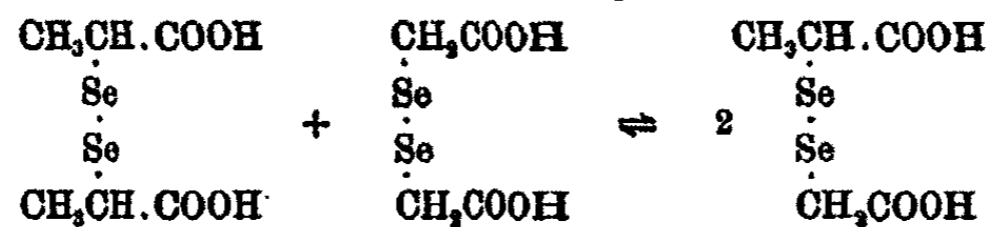
Zur Frage der Radikaldissoziation bei Diselenid-
verbindungen

In meiner früheren Mitteilung¹⁾ habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß die Diselendicarbonsäuren zur Radikaldissoziation neigen, obwohl die Konzentration der freien Radikale sehr klein sein muß. In einer Lösung, die zwei verschiedene Diselenide enthält, sollten sich dann die folgenden Gleichgewichte ausbilden:



Es erhellt, daß die Bildung eines „gemischten“ Diselenids einen guten Beweis für die Annahme einer Radikaldissoziation erbringen würde.

Einige präparative Versuche mit Diselendilactylsäure und Diselendiglykolsäure hatten bisher keinen Erfolg. Ich habe deshalb einen anderen Weg eingeschlagen. Es schien wahrscheinlich, daß die aus Diselendiglykolsäure und aktiver Diselendilactylsäure eventuell entstehende Diselenglykollactylsäure eine andere Aktivität als das Ausgangsmaterial zeigen würde. Die Ausbildung des Gleichgewichts



sollte dann mit einer Drehungsänderung verbunden sein. Andererseits kann eine durch Diselendiglykolsäure bewirkte, mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufende Änderung der Aktivität der Diselendilactylsäure kaum in anderer Weise ungesucht erklärt werden. Die unten beschriebenen vorläufigen Versuche zeigen unzweideutig, daß ein solcher Effekt vorliegt.

Die für die Versuche nötige Diselendiglykolsäure wurde nach Behaghel²⁾ durch Zersetzung von Selencyanessigsäure mit HCl erhalten. Aus Chloroform und wenig Alkohol umkrystallisiert, bildete sie gelbe Nadeln, die bei 99–100° schmolzen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 56 (1929).

²⁾ Z. f. angew. Chem. 41, 1111 (1928).

0,8684 g verbrauchten 24,86 ccm 0,1078-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
138,2	138,1

Für die Versuche diente ferner eine wäßrige 0,177-m-Lösung von etwa 60prozent. aktiver Diselendilactylsäure.

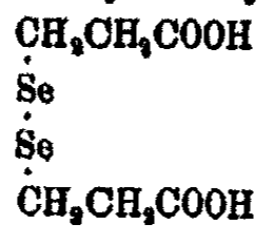
Versuch I. 5 ccm der Vorratslösung wurden zu einer Lösung von 0,537 g Diselendiglykolsäure in einigen Kubikzentimeter Wasser gesetzt und bis 10,03 ccm verdünnt. Die Lösung wurde in eine 2 dm-Röhre gefüllt und in dem Polari-
meterthermostaten angebracht. Die Drehungsänderung geht aus Tabelle I hervor; die Zeit ist von dem Mischungsau-
genblick gerechnet. Wie ersichtlich, nimmt die Drehung um etwa 19% ab und bleibt danach konstant.

Versuch II. 2,5 ccm der Vorratslösung wurden einer wäßrigen Lösung von 1,119 g Diselendiglykolsäure zugesetzt und bis 10,03 ccm verdünnt. Die Drehungsänderung wurde wie oben beobachtet; wie aus Tabelle II hervorgeht, beträgt sie in diesem Falle etwa 23%.

Versuch III. 5 ccm der Vorratslösung wurden bis 10,03 ccm verdünnt und die Drehung im 2 dm-Rohr bestimmt; sie war + 8,50°. Die Drehung blieb in diesem Falle konstant und war auch nach 2 Wochen völlig unverändert. Die Diselendilactylsäure zeigt also in wäßriger Lösung keine meßbare Autoracemisierung und die in den früheren Versuchen beobachtete Drehungsänderung ist zweifellos der Gegenwart von Diselendiglykolsäure zuzuschreiben.

Tabelle I		Tabelle II	
Minuten	Drehung	Minuten	Drehung
10	+ 8,31°	10	+ 3,95°
40	8,13	40	3,895
80	7,93	90	3,80
110	7,80	160	3,65
175	7,605	200	3,58
250	7,47	290	3,455
340	7,35	420	3,355
480	7,225	540	3,28
1080	6,97	710	3,195
2450	6,815	1390	3,09
3910	6,76	1810	3,055
5340	6,75	3040	3,035
7000	6,75	4470	3,035

Diselendihydracrylsäure,



Wenn man β -Selencyanpropionsäure bei Zimmertemperatur mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wird auch bei anhaltender Einwirkung fast keine Diselenidsäure gebildet. In der Hitze geht aber die Reaktion ziemlich glatt und beim Erkalten scheidet sich die Diselendihydracrylsäure flockig aus. Die so erhaltene Säure ist jedoch ziemlich unrein; sie wird zweckmäßig abwechselnd aus Wasser und Chloroform + Essigester umkrystallisiert. Die reine Säure bildet schwach gelbe, glänzende Schuppen oder Tafeln vom Schmp. 137°. Sie ist in Alkohol, Essigester und heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol schwer löslich. In Ammoniak, Carbonat- und Bicarbonatlösungen löst sie sich leicht; beim Zusatz von Mineralsäuren scheidet sie sich als schön glänzende Schuppen wieder aus.

0,2181 g verbrauchten 13,82 ccm 0,1073-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
152,2	152,5

0,1970 g gaben 0,1024 g Se.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Se}_2$:	Gefunden:
Se 52,04	51,98 %

18,82 ccm der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung verbrauchten 1,89 ccm 0,1073-n-Natronlauge.

Löslichkeit bei 25°: 0,0054 Mol/Liter = 1,64 g/Liter.

α -Selencyanbuttersäure

Als Ausgangsmaterial diente von Kahlbaum bezogene α -Brombuttersäure. Die Darstellung des Kaliumsalzes und der freien Säure gestaltet sich ganz wie bei der α -Selencyanpropionsäure¹⁾: nur ist das Kaliumsalz der Selencyanbuttersäure in Alkohol etwas leichter löslich. Das Salz wurde zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; die Ausbeute aus 16,7 g

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 56 (1929).

Brombuttersäure betrug 9 g, entsprechend 39% der Theorie.
Es bildet farblose Nadeln und löst sich sehr leicht in Wasser.

0,2895 g gaben 0,1096 g K_2SO_4 .
0,8844 g „ 17,90 ccm N bei 19° und 743 mm.
0,8242 g „ 0,1109 g Se.

Berechnet für $C_5H_7O_2NSeK$:		Gefunden:
K	16,98	16,99 %
N	6,08	6,12 „
Se	34,39	34,20 „

Die freie Säure bildet farblose, rechteckige Prismen mit gerader Auslöschung. Zweimal aus Toluol umkristallisiert, schmilzt sie bei 50—51°. Sie ist in Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Wasser ziemlich löslich. In der Luft zerfließt sie allmählich unter Bildung von Diselen-dibuttersäure.

0,2165 g verbrauchten 10,52 ccm 0,1072-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
192,2	191,9

0,1543 g gaben 9,60 ccm N bei 18° und 758 mm.
0,2882 g „ 0,1180 g Se.

Berechnet für $C_5H_7O_2NSe$:		Gefunden:
N	7,29	7,28 %
Se	41,21	40,94 „

Leitfähigkeitsbestimmung: $\mu_\infty = 866$ (extrapoliert)

ν	μ	100 α	$k \cdot 10^{-3}$
8	50,03	13,67	2,70
16	68,94	18,83	2,73
32	93,53	25,55	2,74
64	124,0	33,88	2,71
128	160,9	43,97	2,70
256	201,7	55,11	2,64
512	244,7	66,86	2,63
1024	285,8	78,09	2,72

Mittel: $2,70 \cdot 10^{-3}$

α -Diselen-dibuttersäure,



Se

Se



Zu einer neutralisierten wäßrigen Lösung von α -Brombuttersäure wurde die berechnete Menge Selencyankalium ge-

setzt. Am nächsten Tage wurde die Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, eine Stunde lang auf etwa 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein Sirup zurück, der im Vakuum über Schwefelsäure erstarrte. Die Säure wurde dreimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert; es ergab sich dabei, daß sie aus ihren Lösungen sehr langsam krystallisiert und gern als Öl ausgeschieden wird. Wie oben erwähnt, habe ich nur eine Form erhalten; sie bildet vierseitige, gelbe, bei $80-81^{\circ}$ schmelzende Prismen, die oft zu kompakten, warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind. Die Säure ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,2134 g verbrauchten 11,98 ccm 0,1073-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
166,2	166,1

0,2286 g gaben 0,1087 g Se.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4Se_2$:	Gefunden:
Se 47,66	47,55 %

α -Selencyanisobuttersäure

Das Ausgangsmaterial, α -Bromisobuttersäure, wurde durch Bromieren von Isobuttersäure nach der Methode von Volhard und Zelinsky mit den von Lovén angegebenen Modifikationen dargestellt. Man verwendet hierbei zu 100 g Isobuttersäure nur 1,4 g roten Phosphor und arbeitet bei $110-120^{\circ}$. Nachdem alles Brom zugesetzt ist, läßt man auf etwa 50° erkalten, versetzt mit 2,4 ccm Wasser, um das vorhandene Säurebromid zu zersetzen und erhitzt wieder kurze Zeit auf 120° . Die Säure wird danach im Vakuum destilliert. In einem Versuche wurden aus 100 g Isobuttersäure 176 g bei $100-101^{\circ}$ (12 mm) übergehende Bromisobuttersäure erhalten. Die Ausbeute betrug somit 93% der Theorie. Die Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, läßt sich jedoch aus Petroläther umkrystallisieren und schmilzt danach bei $46-48^{\circ}$.

Die Darstellung der α -Selencyanisobuttersäure gestaltet sich weniger einfach als die der anderen Selencyancarbonsäuren. Nach den Angaben der Literatur¹⁾ ist die α -Brom-

¹⁾ Simpson, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 674 (1918).

isobuttersäure in wäßriger Lösung im Verhältnis zur α -Brombuttersäure oder α -Brompropionsäure außerordentlich leicht hydrolysierbar; diese Eigenschaft macht sich auch bei der Umsetzung unangenehm vernehmbar. Obwohl die Reaktion zwischen bromisobuttersaurem Kalium und Selencyankalium glatt verläuft, geht ein großer Teil des Ausgangsmaterials durch Hydrolyse verloren. Außerdem wird die Lösung durch den gebildeten Bromwasserstoff sauer, wodurch das Selencyankalium teilweise zerstört wird. Ein Versuch, die Umsetzung in absolutem Alkohol unter Erwärmung vorzunehmen, hatte wenig Erfolg. Am besten arbeitet man in stark gekühlter Wasserlösung; es scheint, daß die Hydrolysegeschwindigkeit einen größeren Temperaturkoeffizienten als die Umsetzungsgeschwindigkeit hat, und daß also die letztere Reaktion beim Abkühlen verhältnismäßig begünstigt wird.

α -Brombuttersäure wurde unter Turbinieren in Wasser von 0° gelöst, mit Kaliumbicarbonat schnell neutralisiert und mit etwas weniger als der berechneten Menge Selencyankalium versetzt. Die Temperatur der Lösung wurde nun im Verlauf mehrerer Stunden auf Zimmertemperatur gesteigert; dann und wann wurde etwas Kaliumbicarbonat zugesetzt, um ein Sauerwerden der Flüssigkeit zu verhüten. Schließlich wurde die Lösung in einen Vakuumexsiccator mit Schwefelsäure gebracht. Nach Abdampfen des Wassers wurde der Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen; beim Erkalten krystallisierte das Kaliumsalz der α -Selencyanisobuttersäure in unreinem Zustande aus. Es ist in Alkohol nur mäßig löslich und krystallisiert gut in Nadeln. Trotz wiederholter Umkrystallisierungen blieb das Salz schwach braun gefärbt; die Analysen zeigen auch, daß es nicht völlig rein war.

0,2967 g gaben 0,1140 g K_2SO_4 .
 0,2682 g „ 0,1033 g K_2SO_4 .
 0,2887 g „ 14,80 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_4H_7O_2NSeK$:		Gefunden:	
K	16,98	17,24	17,28%
N	6,08	5,90	— „

Die Säure, aus dem Kaliumsalz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen, zeigte große Krystallisationsfähigkeit. Sie wurde abwechselnd aus Tetra-

chlorkohlenstoff und Toluol, in allem viermal, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt war nach zweimaligem Umkrystallisieren 79—80° und blieb dann unverändert. Die Säure bildet recht charakteristische, längsgeriefte Nadeln oder Prismen mit schlecht ausgebildeten Endflächen. Sie zeigen gerade Auslöschung.

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform leicht, in Wasser ziemlich löslich. Mit wenig Wasser zusammengebracht, wird sie sofort verflüssigt und sinkt als Öl zu Boden.

0,2518 g verbrauchten 12,18 ccm 0,1073-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
192,2	192,2

0,2086 g gaben 12,79 ccm N bei 16° und 742 mm.

0,2958 g „ 0,1218 g Se.

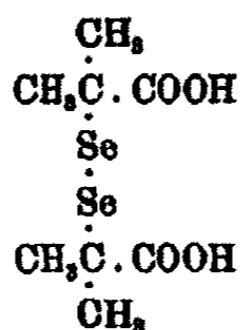
Berechnet für $C_6H_9O_2NSe$:	Gefunden:
N 7,29	7,25 %
Se 41,21	41,25 „

Leitfähigkeitsbestimmung: $\mu_\infty = 367$ (extrapoliert)

ν	μ	100 α	$k \cdot 10^{-3}$
8	72,60	19,78	6,1
16	93,79	26,92	6,2
32	130,7	35,62	6,2
64	165,8	45,87	6,1
128	210,5	57,87	6,0
256	258,3	69,01	6,0
512	292,8	79,78	6,2
1024	325,1	88,58	(6,7)

Mittel: $6,1 \cdot 10^{-3}$

α -Diselen-diisobuttersäure,



Am einfachsten wird diese Säure erhalten, wenn man eine wäßrige Lösung von α -Selencyanisobuttersäure stehen läßt; die

in Wasser sehr schwer lösliche Diselenidsäure krystallisiert dann allmählich in gelben Tafeln oder Blättchen aus. Sie ließ sich auch herstellen durch Erhitzen der bei der Darstellung von selencyanisobuttersaurem Kalium erhaltenen Mutterlaugen mit Salzsäure; die Diselenidsäure wird dann nebst Selen ausgeschieden und durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt. Die Säure ist in Äther, Aceton und Essigester mäßig, in Chloroform und Benzol sowie heißem und kaltem Wasser sehr schwer löslich. Von Ammoniak oder Bicarbonatlösung wird sie leicht gelöst und beim Ansäuern mit HCl oder H_2SO_4 als glänzende, fast farblose Schuppen wieder ausgefällt. Sie schmilzt bei etwa 185° unter Zersetzung, wobei sie zuerst rot und dann schwarz gefärbt wird. Auch die anderen α -Diselenidsäuren werden beim Erhitzen gegen 200° in ähnlicher Weise zersetzt.

0,2197 g verbrauchten 12,80 ccm 0,1073-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
166,2	166,4

0,2846 g gaben 0,0992 g Se.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4Se_2$:	Gefunden:
Se 47,66	47,56 %

18,82 ccm der bei $25,00^\circ$ gesättigten wäßrigen Lösung verbrauchten 0,31 ccm 0,1073-n-Natronlauge.

Löslichkeit bei 25° : 0,00088 Mol/Liter = 0,29 g/Liter.

Affinitätskonstante der Selencyanessigsäure

Der Vollständigkeit halber habe ich auch die bisher unbekannte Affinitätskonstante der Selencyanessigsäure bestimmt. Die Säure wurde nach Hofmann¹⁾ dargestellt und mehrmals aus Benzol + Essigester und Chloroform umkrystallisiert; die Schmelzpunktsangabe von Hofmann ($84-85^\circ$) kann ich völlig bestätigen. Wie ersichtlich, zeigt die Konstante einen auffallenden „Gang“; Kontrollmessungen mit von neuem umkrystallisiertem Material gaben jedoch dieselben Werte.

¹⁾ Ann. Chem. 250, 300 (1889).

$\mu_{\infty} = 871$

ν	μ	100 α	$k \cdot 10^{-3}$
8	42,75	11,52	1,87
16	58,74	15,88	1,86
32	79,57	21,45	1,88
64	106,4	28,69	1,80
128	139,8	37,68	1,78
256	178,6	48,15	1,75
522	221,7	59,77	1,72
1024	264,1	71,19	1,72

Mittel: $1,79 \cdot 10^{-3}$

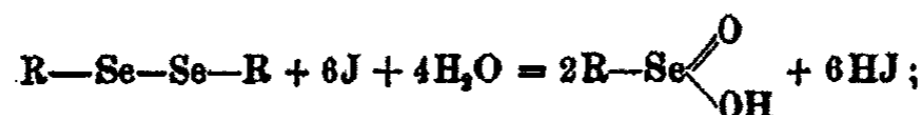
Hier unten gebe ich eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte und der Affinitätskonstanten der bisher untersuchten Selencyanocarbonsäuren:

	Schmelzpunkt	$k \cdot 10^{-3}$
Selencyanessigsäure	84—85°	1,79
α -Selencyanpropionsäure	69—70°	2,81
(-)- α -Selencyanpropionsäure	90—91°	—
β -Selencyanpropionsäure	58°	0,140
α -Selencyanbuttersäure	50—51°	2,70
α -Selencyanisobuttersäure	79—80°	6,1

Wie ersichtlich, steigen die Affinitätskonstanten der α -substituierten Säuren immer beim Einführen neuer Alkylgruppen. Bemerkenswert ist die bedeutende Erhöhung, die durch das zweite Alkyl in α -Stellung bewirkt wird (Selencyanisobuttersäure).

Verhalten der Diselenidsäuren gegen Jod

In bicarbonatalkalischer Lösung werden die Diselenidsäuren durch Jod glatt zu Selenincarbonensäuren oxydiert. Sie lassen sich sogar mit 0,1-n-Jodlösung und Stärke als Indicator scharf titrieren und zwar verbraucht ein Mol Säure sechs Äquivalente Jod nach der Formel:



säuert man die Reaktionslösung mit Schwefelsäure an, wird das Jod quantitativ wieder in Freiheit gesetzt und die Di-

selenidsäure zurückgebildet. Dieses wird am besten bei der Isobuttersäureverbindung beobachtet; beim Ansäuern scheidet sich die in Wasser sehr schwer lösliche Diselen-diisobuttersäure in charakteristischer Gestalt aus. Dagegen wird keine Spur von Selen ausgeschieden, ein Zeichen dafür, daß keine selenige Säure gebildet wurde. Die Reaktion ist also völlig umkehrbar.

Versuche: Für die Titrierungen wurde eine 0,0979-n-Jodlösung verwendet.

0,1136 g Diselendilactylsäure (hochschmelzende Form) verbrauchten 22,88 ccm Jodlösung. Atome Jod für 1 Mol Säure: 6,00.

0,0865 g Diselendilactylsäure (niedrigschmelzende Form) verbrauchten 17,96 ccm Jodlösung. Atome Jod für 1 Mol Säure: 5,98.

Die Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und das freigemachte Jod mit 0,04975-n-Thiosulfatlösung titriert. Es verbrauchte 34,11 ccm, was 99,8% der zugesetzten Jodmenge entspricht.

0,1010 g Diselendihydracrylsäure verbrauchten 20,20 ccm Jodlösung. Atome Jod für 1 Mol Säure: 5,99.

Die Lösung wurde wie die vorige angesäuert und mit 0,04975-n-Thiosulfatlösung titriert; sie verbrauchte 39,66 ccm, was 99,8% der zugesetzten Jodmenge entspricht.

0,1120 g α -Diselen-dibuttersäure verbrauchten 20,58 ccm Jodlösung. Atome Jod für 1 Mol Säure: 5,98.

0,0918 g α -Diselen-diisobuttersäure verbrauchten 16,72 ccm Jodlösung. Atome Jod für 1 Mol Säure: 5,96.

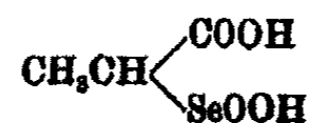
0,0908 g Diselendiglykolsäure verbrauchten 20,15 ccm Jodlösung. Atome Jod für 1 Mol Säure: 6,01.

Selenincarbonensäuren

Die Oxydation mit Jod ist natürlich für präparative Zwecke nicht geeignet. Dagegen können die Selenincarbonensäuren durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Diselendicarbonensäuren in Wasser- oder Acetonlösung dargestellt werden. Die erhaltenen Selenincarbonensäuren sind farblose, krystallisierte, nicht hygroskopische Verbindungen, die in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln: mehr oder weniger schwer löslich sind. Die reinen Säuren sind in festem Zustande beständig, in Lösung dagegen werden sie zuweilen ohne sichtbare Ursache unter Selenabscheidung zersetzt. Sie lassen sich als zweibasische Säuren mit Phenolphthalein als

Indicator scharf titrieren. Reduktionsmittel führen sie in Diselendicarbonensäuren über.

α -Seleninpropionsäure,



1,52 g Diselendilactylsäure wurde in 100 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd in 3prozent. Wasserlösung (1 Vol. Perhydrol auf 10 Vol. verdünnt) tropfenweise unter Eiskühlung versetzt. Die gelbe Farbe der Diselenidsäure verschwand allmählich; nach beendeter Reaktion wurde die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft, wobei das Reaktionsprodukt in kleinen weißen Nadeln größtenteils krystallisierte. Die Krystalle wurden mit Aceton gut gewaschen und getrocknet. Sie waren durch Selen schwach rötlich gefärbt, lösten sich jedoch in Wasser zu einer völlig klaren Lösung und gaben keine Reaktion auf selenige Säure. Die Oxydation ließ sich auch in bicarbonatalkalischer Lösung sowie in Aceton durchführen. Wenn die Ausgangsmaterialien nicht ganz rein waren, trat jedoch zuweilen Zersetzung unter Selenabscheidung ein. Die Säure bildet, wie erwähnt, kleine Nadeln, die bei 83° unter Gasentwicklung und Gelbfärbung schmelzen.

0,1423 g verbrauchten 14,12 ccm 0,1082-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
92,6	93,2

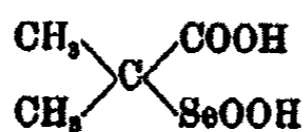
0,2463 g gaben 0,1048 g Se.

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{Se}$:	Gefunden:
Se 42,76	42,55 %

Die neutralisierte Lösung der Säure gab mit Blei- und Silbersalzen weiße, amorphe Niederschläge; mit Kupfer-, Barium-, Thallium- und Ferrisalzen wurden dagegen keine Reaktionen erhalten. Der mit Blei erhaltene Niederschlag wurde analysiert; die Zusammensetzung stimmt ungefähr auf ein neutrales Bleisalz:

0,2645 g gaben 0,2113 g PbSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{SePb}$:	Gefunden:
Pb 53,1	54,6 %

α -Seleninisobuttersäure,

1,3 g Diselen-diisobuttersäure, in 45 ccm Aceton gelöst, wurden unter Eiskühlung mit der berechneten Menge H_2O_2 in 3prozent. Wasserlösung versetzt. Als die Lösung völlig entfärbt war, wurde das Aceton mit einem Ventilator abgeblasen und die zurückbleibende wäßrige Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft, wobei die α -Seleninisobuttersäure in rein weißen Tafeln mit rhombischem Umriß auskristallisierte. Ausbeute 1,1 g. Die Säure schmolz unter Zersetzung bei 122° . Durch Jodwasserstoff, Zinkstaub und schweflige Säure konnte sie zu Diselen-diisobuttersäure reduziert werden.

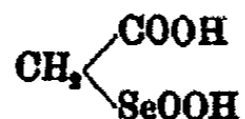
0,1599 g verbrauchten 14,44 ccm 0,1082-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
99,8	99,8

0,2960 g gaben 0,1171 g Se.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{Se}$:	Gefunden:
Se 39,75	39,56 %

Seleninessigsäure,



Endlich habe ich auch mit der Diselendiglykolsäure einige Oxydationsversuche angestellt. In Wasserlösung ging die Reaktion glatt, beim Eindampfen trat jedoch unter Selenabscheidung Zersetzung ein. Es wurden deshalb 1,38 g Diselendiglykolsäure in 20 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge H_2O_2 in Acetonlösung (1 Vol. Perhydrol auf 9 Vol. Aceton) versetzt. Bald fing die in Aceton schwer lösliche Seleninessigsäure an auszukristallisieren; sie setzte sich dabei als weiße Krusten an die Gefäßwände und den Rührer. Als alles H_2O_2 zugesetzt war, wurde die Lösung filtriert und wieder in Eis gestellt. Nun kristallisierten 0,5 g Säure als lockere, glänzende Nadeln aus, die durch Selen schwach röt-

lich gefärbt waren. Die Krystalle wurden abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Sie schmolzen unter Zersetzung bei 99° .

0,1227 g verbrauchten 13,27 cem 0,1082-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
85,6	85,5

0,1953 g gaben 0,0902 g Se.

Berechnet für $C_3H_5O_4Se$:	Gefunden:
Se 46,26	46,19 %

6-600

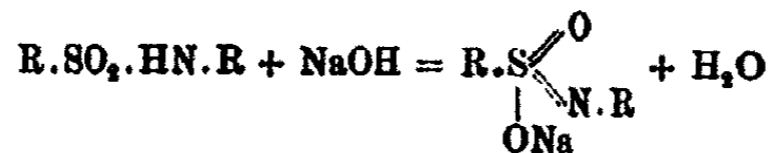
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der deutschen Universität
in Prag

Notiz über die Bestimmung von Arylamiden aromatischer Sulfosäuren

Von Kurt Heller und Zeno Fleischhans

(Eingegangen am 2. Juli 1929)

Während der Darstellung von Arylamiden aromatischer Carbon- und Sulfosäuren¹⁾ war eine einfache Kontrolle der Reinheit und Konstitution der hergestellten Substanzen wünschenswert. Es wurde versucht, die Fällbarkeit von in Alkali löslichen Sulfarylamiden durch Säuren, maßanalytisch zu bewerten. Diese Substanzen lösen sich bekanntlich nach folgender Gleichung:



Die zur Lösung der Sulfarylamide verwendete, praktisch kohlenstofffreie n/10-NaOH wurde nach der Kalkmethode von I. M. Kolthoff²⁾ hergestellt und ihr Faktor (= 1,2111 für die angegebenen Beleganalysen) durch Titration mit einer n/10-Salzsäure bei Anwesenheit von Bariumchlorid, mit Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Die eingewogene Substanz wurde in einem Erlenmeyerkolben mit eingeriebenem Glasstopfen im Überschuß einer gemessenen Menge (etwa 40 ccm) der Natronlauge gelöst und dann mit n/10-Salzsäure bis zum Auftreten einer schwachen Trübung titriert. Bei diesem Punkt beträgt der Wert des $p_{\text{H}} = 10,2$.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 193 (1929).

²⁾ Z. f. analyt. Chem. 61, 48 (1922).

Beleganalysen:

I. p-Toluolsulfanilid ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). Mol.-Gew. 247,239

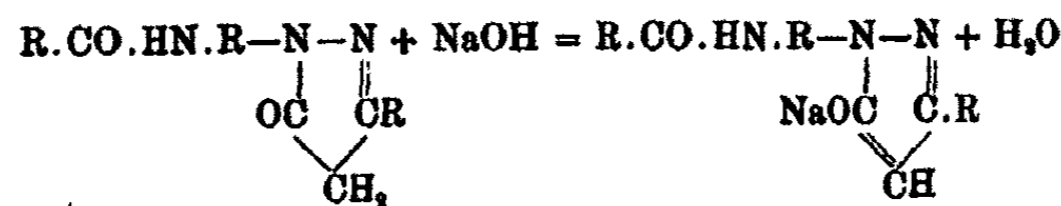
Einwage in g	Verbrauchte n/10-NaOH in ccm	Gefundene Menge in g	Fehler in mg	Fehler in ‰
1. 0,7380	29,48	0,7288	-4,2	-0,57
2. 0,5881	23,49	0,5807	-2,4	-0,41
3. 0,4612	18,59	0,4596	-1,6	-0,36
4. 0,3260	12,96	0,3205	-5,5	-1,68
5. 0,3482	13,92	0,3449	-3,3	-0,94
6. 0,3284	13,10	0,3238	-4,6	-1,40
7. 0,2635	10,50	0,2596	-3,9	-1,48
8. 0,2165	8,70	0,2151	-1,4	-0,65
Mittel: -3,9			-0,94	

II. p-Toluolsulfo-m-nitranilid ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$)
Mol.-Gew. 292,18

1. 0,5891	20,02	0,5847	-4,4	-0,74
2. 0,3066	10,88	0,3032	-2,4	-0,78
3. 0,1958	6,62	0,1934	-1,9	-0,97
Mittel: -2,8			-0,83	

Die Versuche wurden alle bei Zimmertemperatur durchgeführt. Sulfanilide mit Amino- und Hydroxylgruppen kommen für diese Titrations nicht in Betracht.

Bemerkenswert ist das Verhalten von Pyrazolonen, die vermutlich nach der Gleichung:



in Lösung gehen. Die Titration dieser Verbindung gestattet eine einfache Kontrolle des Molekulargewichtes. Für das Methylpyrazolon aus p-Benzoylphenylendiamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 (\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3)$ mit einem Mol.-Gew. 293,1 ließen sich z. B. folgende Molekulargewichte berechnen:

287,4 bei einer Einwage von 0,3042 g
279,0 " " " " 0,1859 g

Mitteilung aus dem Chemischen und Pharmazeutischen Institut der
Universität Halle a. S.

Über Pal-Euphorbon aus dem Harze von *Euphorbia palustris* L.

Von Julius August Müller

(Eingegangen am 4. Juli 1929)

In der Abhandlung „Zur Kenntnis des Euphorbons aus Euphorbiumharz“¹⁾ habe ich erwähnt, daß meiner Untersuchung über Euphorbium (Stammpflanze: *Euphorbia resinifera*) eine solche über ein aus dem Milchsafte von *Euphorbia palustris* gewonnenes Harz vorausgegangen war. Es sollte festgestellt werden, ob dieses Harz dem Euphorbon ähnliche oder mit diesem identische Stoffe enthielte.

Das zur Untersuchung vorliegende Harz²⁾ war aus dem Milchsafte der in Rumänien in großer Menge wachsenden Sumpfwolfsmilch, *Euphorbia palustris* L., gewonnen worden.

Nach Mitteilung Liebners³⁾ enthielt der Milchsafte 5–6% eines Roherzeugnisses, das zu 68% aus Harz (einschl. Euphorbon) und etwa 25% Kautschuk bestand. Aus der Lösung des Harzes in heißem Alkohol schied sich in reichlicher Menge ein kristalliner Körper aus, der, bis zur vollkommenen Reinheit aus Aceton umkristallisiert, bei 132–136° schmolz, und von dem Liebner vermutete, daß es sich um Euphorbon handelte. Die Verbrennung des Körpers mit Bleichromat ergab 81,92% C und 11,70% H.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 97 (1929).

²⁾ Das von Kautschukkohlenwasserstoffen und stickstoffhaltigen Stoffen schon befreite Harz war unserem Pharmazeutischen Institute von Herrn Dr. Adolf Liebner überlassen worden. Über die Aufarbeitung des Latex, die zur Gewinnung des Harzes führte, sowie über die weitere Behandlung des letzteren zwecks Eliminierung des Kautschuks und der N-haltigen Stoffe hat mir Herr Dr. Liebner mündlich Auskunft gegeben. Ich möchte nicht verfehlen, ihm auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

³⁾ Vgl. Anm. 2.

Das mir zur Verfügung stehende Harz lag in zwei Formen vor, deren Verschiedenheit durch einen ungleichen Austrocknungsgrad verursacht war. Der eine Teil stellte eine halbfeste, noch eindrückbare Masse dar; der andere Teil bestand aus harten Brocken, die beim Zerreiben in großmuschelige Stücke mit glänzendem Bruch, dem Kolophonium ähnlich, zersprangen.

Mit Alkohol und Aceton (vgl. Experimenteller Teil) ließ sich aus diesem Harze ein zunächst noch recht unreines Produkt — ich bezeichne es mit Pal-Euphorbon — gewinnen, das sich durch häufiges fraktioniertes Krystallisieren und Lösen in 10 Fraktionen — Pal-Euphorbon Nr. 1—10 — zerlegen ließ, die aber, wie auch aus den unscharfen Schmelzpunkten hervorging, keineswegs einheitliche Körper darstellten.¹⁾ Sie enthielten die Elemente C, H und O, reagierten neutral und lösten sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Die Vermutung, es hier vielleicht mit homologen Stoffen zu tun zu haben, fand keine Bestätigung durch die Elementaranalyse. Der Wert für C betrug in den einzelnen Fraktionen minimal 75,73% (Nr. 3), maximal 83,27% (Nr. 10), derjenige für H 10,82% (Nr. 1) und 11,88% (Nr. 9). Aus den Analysendaten läßt sich aber schließen, daß in den erhaltenen Körpern Gemische verschieden hoher Oxydationsprodukte vorlagen, ein Schluß, der durch die für Pal-Euphorbon Nr. 1 und für Nr. 10 aufgestellten Formeln bestätigt wurde. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung könnte dem Pal-Euphorbon Nr. 1 vielleicht die Zusammensetzung $C_{39}H_{62}O_4$, dem Pal-Euphorbon Nr. 10 $C_{39}H_{62}O_2$ zukommen.²⁾

Beim Erhitzen bis auf den Schmelzpunkt oder wenig darüber, verloren die Pal-Euphorbone unter Aufschäumen

¹⁾ Der von Liebner beschriebene Körper konnte nicht wieder erhalten werden. Anscheinend hatte es sich doch nicht um das vermutete Euphorbon gehandelt, sondern um einen wohl ziemlich labilen Stoff, der während der mehrjährigen Lagerzeit des Harzes eine mehr oder weniger tiefgreifende Veränderung erfahren hatte.

²⁾ Diese Formeln besitzen, da es sich ja um keine einheitlichen Körper handelt, nur bedingten Wert. Sie sollten lediglich dazu dienen, sich von der Zusammensetzung des Moleküls der Pal-Euphorbone ein Bild machen zu können.

Wasser und gingen in Lacke über, die weder krystallin zu erhalten waren, noch sich wieder in die betreffenden Ausgangskörper zurückverwandeln ließen. So entstand aus der Fraktion Nr. 1 unter Abgabe von 1 Mol. H_2O ein Körper von der Zusammensetzung $C_{38}H_{60}O_3$ ¹⁾, worauf auch die Daten der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung paßten. Die Irreversibilität dieser Reaktion deutet darauf hin, daß das abgegebene Wasser konstitutiv gebunden war. Dabei geht die optische Aktivität nicht verloren — Fraktion Nr. 1: $[\alpha]_D^{20} + 37,23^\circ$, Lack von Nr. 1: $[\alpha]_D^{20} + 40,83^\circ$ in Benzollösung.

Gegenüber chemischen Mitteln waren die Pal-Euphorbone wenig widerstandsfähig, so daß auf chemischem Wege eine Reinigung oder Trennung der Gemische nicht möglich war. Nach der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pal-Euphorbon Nr. 1 sowie von Brom auf dieses und auf den aus Nr. 1 gewonnenen Lack erhielt ich in allen Fällen stark klebende, dunkelbraune Sirupe, aus denen sich weder krystalline, noch sonst einheitliche Körper isolieren ließen. Bemerkenswert war das Verhalten der 1. Fraktion und ihres Lackes gegen Brom; von ersterer wird Brom glatt addiert, während in den Lack das Brom substituierend eintritt. Beim Kochen von Fraktion Nr. 10 mit Essigsäureanhydrid konnte in äußerst geringer Ausbeute — 0,015 g aus 0,4 g — ein bei 129° schmelzender Körper gewonnen werden, dessen C-H-Werte zwischen denen eines einfach und doppelt acetylierten Ausgangskörpers — bei Annahme der oben mitgeteilten Formel — lagen.

Der Ausfall der Sterinreaktionen nach Liebermann, Salkowski-Hesse u. a.²⁾ ließ vermuten, daß die Pal-Euphorbone den Sterinen nahe stünden und daher auch mit Digitonin Fällungen gäben würden, die sich vielleicht für die weitere Reinigung der Fraktionen eignen könnten. Bei der Anwendung dieses Reagens³⁾ auf die Pal-Euphorbone stellte sich

¹⁾ Vgl. Ann. 2 S. 149.

²⁾ Zusammenstellung von Sterinreaktionen: Czapek, Biochemie der Pflanzen Bd. 1, S. 786, Jena 1913.

³⁾ Das zu den ersten orientierenden Versuchen erforderliche Digitonin hat mir Herr Prof. Dr. Klostermann freundlicherweise überlassen. Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Klostermann auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen herzlich zu danken.

heraus, daß von jeder Fraktion nur ein Teil mit Digitonin gefällt wurde. Aber sowohl der fällbare, als auch der nicht fällbare Anteil stellte noch immer ein Gemisch von mehreren Stoffen dar, so daß auch mit Hilfe von Digitonin in der beabsichtigten Reinigung der vorliegenden Körper kein Fortschritt erzielt wurde. Auffällig war indessen, daß die mit Digitonin fällbaren Anteile, nach Abtrennung des Digitonins, beim Schmelzen das früher bemerkte Aufschäumen nicht mehr, die mit Digitonin nicht reagierenden Anteile dagegen dasselbe noch immer zeigten.

Die eingangs aufgeworfene Frage kann nun folgendermaßen beantwortet werden:

Die unter dem Namen Pal-Euphorbon zusammengefaßten Körper und die aus dem officinellen Euphorbium isolierten Vitorbol und Novorbol¹⁾ sind miteinander nicht identisch. Das geht außer ihrem verschiedenartigen Verhalten gegen Lösungsmittel — die Pal-Euphorbone sind in Petroläther nicht löslich, während Vitorbol und Novorbol sich leicht in diesem Medium auflösen und aus ihm in schönen, Krystallpetroläther enthaltenden Nadeln erhalten werden können — auch hervor aus folgender Gegenüberstellung:

Elementaranalyse:

- a) Euphorbon²⁾: C 84,17; H 11,65.
 b) Pal-Euphorbone: C 75,78—83,27; H 10,82—11,38.

Mol.-Gewicht:

- a) Euphorbon³⁾: gef. 386, 373.
 b) Pal-Euphorbon Nr. 1: gef. 572, 591; Nr. 10: gef. 538, 545.

Formel:

- a) Vitorbol³⁾: C₂₇H₄₄O.
 b) Pal-Euphorbon Nr. 1: C₃₃H₆₃O₄; Nr. 10: C₃₃H₆₃O₂.⁴⁾

Spezifische Drehung.

- a) Vitorbol³⁾: $[\alpha]_D^{20} + 12,85^\circ$.
 b) Pal-Euphorbon Nr. 1: $[\alpha]_D^{20} + 37,28^\circ$.

Ein auffallender Unterschied besteht in den bei der Reaktion nach Salkowski-Hesse auftretenden Färbungen. Mit den aus Euphorbium

¹⁾ Dies. Journ.[2] 121, 98 (1929).

²⁾ A. a. O. S. 102.

³⁾ A. a. O. S. 98.

⁴⁾ Vgl. Anm. 2 S. 149.

isolierten Produkten färbte sich die Schwefelsäureschicht schließlich blutrot¹⁾, und zugleich trat eine kräftig olivgrüne Fluorescenz auf; mit den Pal-Euphorbonen blieb die Färbung bei blaß rotbraun bzw. gelbbraun stehen, eine Fluorescenz wurde überhaupt nicht beobachtet.

Experimenteller Teil

Aufarbeitung des Harzes von *Euphorbia palustris*. Gewinnung der Pal-Euphorbone.

Zur Entfernung der vorhandenen freien Säuren wurde das mit reinem Seesand zerriebene halbfeste Harz mit Wasser und so viel verdünnter Sodalösung angeschlämmt, daß die Flüssigkeit gegen Lackmuspapier eben alkalisch reagierte. Nach mehrstündigem Schütteln wurde die Flüssigkeit abgesaugt, und der Rückstand mit Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen. Das von sauren Anteilen freie Harz-Sandgemisch wurde nach dem Trocknen an der Luft durch Kochen mit 96 prozent. Alkohol erschöpfend ausgezogen. Nach 24 stündigem Stehen der vereinigten, dunkelbraunen, alkoholischen Auszüge an einem kühlen Orte hatte sich die zuerst homogene Flüssigkeit in einen unteren, festen, dunkelbraunen, harzigen Teil und eine darüber stehende, etwas hellere Flüssigkeit getrennt, aus welcher sich ein weißlicher, opalartig aussehender, warzenförmiger amorpher Körper — mit Pal-Euphorbon bezeichnet — ausgeschieden hatte. Dieser wurde nach dem Abgießen der alkoholischen Lösung herausgeschabt und der harzige Rückstand mit dem abgegossenen Lösungsmittel, nachdem ein Teil des Alkohols abdestilliert worden war, erneut zum Sieden erhitzt und wieder der Ruhe überlassen. Auf diese Weise wurde der harzige Teil zuerst mit Alkohol, darauf mit Aceton erschöpfend ausgezogen, und aus 4500 g Harz etwa 670 g rohes Pal-Euphorbon gewonnen.

Dieses, noch große Mengen Harz enthaltende Rohprodukt löste sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform und Pyridin; es war unlöslich in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Die meisten Lösungsmittel hinterließen nach dem Verdunsten stets hornartige amorphe

¹⁾ A. a. O. S. 112.

Massen; nur aus Lösungen in heißem Aceton schieden sich beim Abkühlen Krystalle aus, deren Schmelzpunkte aber sehr schwankten. Durch häufiges (etwa 100 maliges) und außerordentlich verlustreiches Umkrystallisieren, sowie durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren erhielt ich schließlich 10 Fraktionen mit folgenden Schmelzpunkten¹⁾:

Pal-Euphorbon Nr.	Menge in g	Schmelzpunkt (korr.)	Pal-Euphorbon Nr.	Menge in g	Schmelzpunkt (korr.)
1	3,0	75—88—96°	6	1,8	97—106—108°
2	0,9	86—95—102	7	1,4	87—97—102
3	1,0	94—(×)—105	8	1,0	70—(×)—74
4	2,8	86—(×)—98	9	2,0	114—(×)—119
5	0,5	89—(×)—98	10	1,2	105—(×)—115

Von den für die Schmelzpunkte angegebenen Zahlen bedeutet die erste den Beginn des Sinterns. Bei weiterer Temperatursteigerung werden die Partikelchen der Masse opalartig und dehnen sich aus, so daß die Substanz bei diesem Punkt (zweite Zahl) homogen erscheint; (×) bedeutet, daß das eben beschriebene Phänomen nicht auftritt. Die dritte Zahl gibt die Temperatur an, bei der die Masse vollständig geschmolzen und gleichzeitig von einem äußerst feinblasigen Schaum²⁾ erfüllt ist. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Gasbläschen größer und entweichen nur sehr langsam aus der offenbar ziemlich zähen Schmelze.

Die Fraktionen Nr. 1, 4, 8 stellten weiße Krystallblättchen dar, Nr. 2, 3, 5, 6, 7 meist sternförmig angeordnete Nadeln, Nr. 9 und 10 bestanden aus kleinen, von mikrokristallinen Nadeln zusammengesetzten Bällchen.

Zur Mikroelementaranalyse nach Pregl wurden die Substanzen im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

Pal-Euph. Nr. 1. 5,463 mg gaben 15,612 mg CO₂ und 5,268 mg H₂O.
5,811 mg „ 15,161 mg CO₂ „ 5,142 mg H₂O.
Gef.: C 77,94, 77,87; H 10,79, 10,84 %.

Pal-Euph. Nr. 2. 4,499 mg gaben 12,768 mg CO₂ und 4,279 mg H₂O.
4,205 mg „ 11,898 mg CO₂ „ 4,093 mg H₂O.
Gef.: C 77,40, 77,17; H 10,64, 10,89 %.

¹⁾ Die Beobachtung der Veränderungen der Substanzen beim Erhitzen erfolgte mit Hilfe der Lupe.

²⁾ Dieser ist bei der Betrachtung ohne Lupe als solcher nicht zu erkennen, so daß in diesem Falle noch ungeschmolzene Substanz vorgefäuscht und der Beobachter zu fehlerhaften Ablesungen veranlaßt wird.

- Pal-Euph. Nr. 3. 4,798 mg gaben 18,827 mg CO₂ und 4,894 mg H₂O.
5,180 mg „ 14,879 mg CO₂ „ 5,058 mg H₂O.
Gef.: C 75,75, 75,71; H 10,95, 10,92%.
- Pal-Euph. Nr. 4. 6,080 mg gaben 17,488 mg CO₂ und 6,152 mg H₂O.
5,641 mg „ 16,419 mg CO₂ „ 5,642 mg H₂O.
Gef.: C 79,10, 79,88; H 11,42, 11,19%.
- Pal-Euph. Nr. 5. 5,842 mg gaben 16,554 mg CO₂ und 5,667 mg H₂O.
5,192 mg „ 14,758 mg CO₂ „ 5,054 mg H₂O.
Gef.: C 77,28, 77,50; H 10,86, 10,89%.
- Pal-Euph. Nr. 6. 3,867 mg gaben 11,802 mg CO₂ und 3,851 mg H₂O.
3,783 mg „ 10,946 mg CO₂ „ 3,700 mg H₂O.
Gef.: C 79,71, 79,97; H 11,14, 11,09%.
- Pal-Euph. Nr. 7. 4,794 mg gaben 18,837 mg CO₂ und 4,704 mg H₂O.
4,588 mg „ 18,255 mg CO₂ „ 4,467 mg H₂O.
Gef.: C 78,72, 78,88; H 10,98, 10,91%.
- Pal-Euph. Nr. 8. 5,121 mg gaben 14,472 mg CO₂ und 4,955 mg H₂O.
4,261 mg „ 12,047 mg CO₂ „ 4,185 mg H₂O.
Gef.: C 77,07, 77,11; H 10,88, 10,86%.
- Pal-Euph. Nr. 9. 4,426 mg gaben 13,011 mg CO₂ und 4,536 mg H₂O.
4,598 mg „ 13,515 mg CO₂ „ 4,645 mg H₂O.
Gef.: C 80,17, 80,16; H 11,47, 11,80%.
- Pal-Euph. Nr. 10. 3,354 mg gaben 10,270 mg CO₂ und 3,285 mg H₂O.
3,704 mg „ 11,310 mg CO₂ „ 3,638 mg H₂O.
Gef.: C 83,51, 83,28; H 10,96, 10,98%.

Von Pal-Euphorbon Nr. 1 und von Nr. 10 wurden die Molekulargewichte auf kryoskopischem Wege in Benzol — von Nr. 10 auch nach Rast¹⁾ in Campher — bestimmt.

Pal-Euphorbon Nr. 1:

0,0614 g, gelöst in 8,825 g Benzol, gaben eine Depression von 0,062°.
0,1882 g, „ „ 8,810 g „ „ „ „ 0,1854°.
Gef.: Mol.-Gew. 572, 591.

Ber. für C₂₈H₃₂O₄: C 78,85; H 10,74%; Mol.-Gew. 582.

Pal-Euphorbon Nr. 10:

0,1989 g, gelöst in 21,925 g Benzol, gaben eine Depression von 0,086°.
0,8044 g, „ „ 21,925 g „ „ „ „ 0,132°.
0,273 mg, „ „ 3,108 mg Campher „ „ „ „ 5,40°.
Gef.: Mol.-Gew. 538, 536, 545.

Ber. für C₂₉H₃₂O₃: C 83,20; H 11,11%; Mol.-Gew. 562.

¹⁾ Ber. 55, 3727 (1922).

Pal-Euphorbon Nr. 1 ist rechtsdrehend. Ich fand:

0,1996 g, gelöst in 17,635 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8837$, ergaben $\alpha_D^{20} = +0,81^\circ$ im 220 mm-Rohr. $[\alpha]_D^{20} = +87,28^\circ$.

Lack aus Pal-Euphorbon Nr. 1

In einem durch Barytwasser abgeschlossenen System wurden 0,4787 g Pal-Euphorbon Nr. 1 in einem Schwefelsäurebad langsam erwärmt und zuletzt das Bad $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° gehalten. Hierbei wiederholten sich die bei den Schmelzpunktsbestimmungen beobachteten Erscheinungen. Bei 80° Badtemperatur begann die Substanz zu sintern und war bei etwa 100° zu einer schaumigen Masse zusammengeschmolzen; bei weiterer Temperatursteigerung wurden die kleinen Schaumblasen allmählich größer, wodurch die Schmelze sich stark aufblähte. An dem aus der Badflüssigkeit herausragenden, kälteren Teil der Apparatur kondensierte sich eine Flüssigkeit, die als Wasser identifiziert wurde. Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet; die durch das Barytwasser austretenden Gasblasen trübten weder dieses (CO_2), noch ließen sie sich anzünden (CO); sie rührten von der im System eingeschlossenen und beim Erwärmen sich ausdehnenden Luft her. Das die Substanz enthaltende Gefäß wurde nach Beendigung des Versuches, wie es auch vor Beginn desselben geschehen war, zwei Tage über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt. Durch Differenzwägung ergab sich der Wasserverlust.

0,4787 g verloren 0,0167 g $\text{H}_2\text{O} = 3,49\%$.

Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_4 = \text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$: 3,09%.

Der erhaltene klare, hellgelbbraune, sehr spröde Lack ließ sich leicht zu einem gelblichen Pulver — Schmp. $72\text{—}73^\circ$ (korr.) — zerreiben. Er löste sich, außer in Petroläther, CCl_4 und CS_2 , leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, war aber auf keine Weise krystallin zu erhalten. Es gelang auch nicht, den Lack wieder in den Ausgangskörper zu verwandeln; aus seiner Lösung in wasserhaltigem Aceton oder Alkohol wurde er beim Abdunsten des Lösungsmittels unverändert wiedergewonnen.

1. 4,081 mg gaben 11,794 mg CO_2 und 3,974 mg H_2O .

2. 3,195 mg „ 9,436 mg CO_2 „ 3,128 mg H_2O .

3. 3,771 mg „ 11,147 mg CO_2 „ 3,833 mg H_2O .

Gef.: C 79,80, 80,55, 80,62; H 11,03, 10,97, 11,37%.

Molekulargewichtsbestimmungen:

1. 0,0810 g, gelöst in 8,805 g Benzol, ergaben eine Depression von 0,088°.
2. 0,0866 g " " 8,805 g " " " " " " 0,088°.

Gef.: Mol.-Gew. 565, 570.

Ber. für $C_{28}H_{40}O_8$: C 80,85; H 10,78 %; Mol.-Gew. 564.

Der Lack ist rechtsdrehend. Ich fand:

0,1676 g, gelöst in 17,610 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8921$, ergaben $\alpha_D^{20} = +0,747^\circ$ im 220 mm-Rohr. $[\alpha]_D^{20} = +40,88^\circ$.

Acetylierungsversuche

0,4 g Pal-Euphorbon Nr. 10 wurden mit 4 g Essigsäureanhydrid 45 Minuten lang unter Rückflußkühlung gekocht. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch braun. Beim Abkühlen schieden sich weiße Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 129° (korr.) schmolzen; sie lösten sich außer in Petroläther, CCl_4 , CS_2 in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Anfarbung der Mutterlauge ergab noch eine geringe Menge der Krystalle. Die Ausbeute an analysenreinem Material betrug 0,015 g; außer diesen hatte ich noch 0,014 g eines weniger reinen Produktes gewonnen.

1. 3,910 mg gaben 11,527 mg CO_2 und 3,940 mg H_2O .
2. 3,111 mg " " 9,202 mg CO_2 " " 3,199 mg H_2O .

Gef.: C 80,40, 80,67; H 11,28, 11,51 %.

Ber. für $C_{29}H_{40}(OCO.CH_3)_2$: C 79,95; H 10,21 %.

" " $C_{29}H_{41}(OCO.CH_3)_2$: C 81,50; H 10,60 " .

Bei der in gleicher Weise vorgenommenen Acetylierung von Pal-Euphorbon Nr. 1 resultierte ein dicker, brauner, stark klebender Sirup, aus dem keine festen oder krystallinen Produkte erhalten werden konnten.

Zu dem gleichen Ergebnis führte der Versuch, Pal-Euphorbon Nr. 1 durch mehrwöchiges Stehenlassen mit der 10 fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin zu acetylieren.

Bromierungsversuche

Unter Kühlung ließ ich eine Brom-Chloroformlösung, die in 1 ccm 0,1292 g Brom enthielt, zu einer Lösung von 0,5 g

Pal-Euphorbon Nr. 1 in 5 ccm Chloroform fließen. Das Brom wurde glatt addiert. Das Ende der Reaktion stellte ich durch Tüpfeln auf angefeuchtetem Jodkaliumstärkepapier fest. Ich verbrauchte 0,8 ccm Bromlösung = 0,103 g Br, d. h. der Körper nahm 20,3% Br auf.

Ber. für $C_{38}H_{62}O_4 + Br_2$: Br 27,46%.

Das Lösungsmittel hinterließ nach seinem Verdunsten einen braunen Sirup, der sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löste. Er war unlöslich in Petroläther, CCl_4 und CS_2 . Aus den Lösungen fiel beim Zusatz der letztgenannten Lösungsmittel ein gelbes, amorphes Pulver aus. Versuche, durch Umfällen zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, scheiterten; ebensowenig ließen sich kristalline Stoffe aus dem Sirup gewinnen. Eine weitere Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde deshalb unterlassen.

Bei der Bromierung des aus Pal-Euphorbon Nr. 1 erhaltenen Lackes trat in diesen das Brom substituierend ein.

0,85 g, in 5 ccm Chloroform gelöst, verbrauchten 1,45 ccm obiger Brom-Chloroformlösung = 0,1874 g Br, d. h. 58,58% Br.

Ber. für $C_{38}H_{60}O_3 + 2Br_2 = C_{38}H_{56}O_3Br_2 + 2HBr$: 56,68%.

Zur völligen Entfernung des Bromwasserstoffs wurde das Reaktionsgemisch sofort mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Der nach Abtrennung der Chloroformschicht und nach Verdunsten des Lösungsmittels verbliebene Rückstand entsprach im Aussehen und Verhalten gänzlich dem beim vorher beschriebenen Versuch erhaltenen Sirup, so daß auch hier aus demselben Grunde wie dort das Reaktionsprodukt nicht weiter untersucht wurde.

Verhalten der Pal-Euphorbone gegen Digitonin

Versetzt man eine Lösung von Pal-Euphorbon in Alkohol (90%) mit einer Digitoninlösung (1 g Digitonin in 100 ccm 90 prozent. Alkohol), so beginnt sehr bald die Abscheidung eines flockigen Niederschlages. Nun ergab die qualitative Prüfung der Pal-Euphorbone, daß mit Digitonin nur ein Teil jeder Fraktion gefällt wurde. Die quantitative Bestimmung ergab folgendes:

112,486 mg, Fraktion Nr. 1,	ergaben	187,964 mg = 122,68 %	} Pal-Euphorbon-Digitonin- Verbindung
84,739 mg, Lack von Nr. 1,	"	44,689 mg = 128,50 "	
39,267 mg, Fraktion Nr. 2,	"	48,848 mg = 124,40 "	
27,542 mg, " Nr. 3,	"	24,854 mg = 88,48 "	
84,706 mg, " Nr. 4,	"	57,904 mg = 166,84 "	
18,100 mg, " Nr. 5,	"	15,662 mg = 119,56 "	
16,891 mg, " Nr. 6,	"	28,046 mg = 136,52 "	
18,180 mg, " Nr. 7,	"	29,877 mg = 164,84 "	
10,886 mg, " Nr. 8,	"	16,877 mg = 158,44 "	
16,884 mg, " Nr. 9,	"	26,058 mg = 154,31 "	
18,087 mg, " Nr. 10,	"	24,999 mg = 191,02 "	

Die Rückstände der zur Trockne gebrachten Filtrate von den einzelnen Fällungen zog ich mit Äther aus, wobei das im Überschuß zugegebene Digitonin ungelöst blieb. Die ätherischen Lösungen hinterließen nach dem Abdunsten des Äthers farblose Lacke, die, mit Aceton aufgenommen, nach dessen Verdunsten als krystallinische Massen zurückblieben. Diese, d. h. die durch Digitonin nicht fällbaren Anteile der Pal-Euphorbone hatten folgende Schmelzpunkte¹⁾:

Nr. 1: 72—82° Nr. 4: unter 50° Nr. 7: 73—88° Nr. 10: 72—85°
 Nr. 2: 68—74° Nr. 5: 68—75° Nr. 8: 64—74°
 Nr. 3: 68—75° Nr. 6: 75—95° Nr. 9: 77—87°

Nach diesen Schmelzpunkten lassen sich, Nr. 4 ausgeschaltet, die zehn Fraktionen in zwei Gruppen einteilen:

1. Gruppe: Nr. 1, 6, 7, 9, 10, deren Sinterpunkte (erste Zahl) über 70°, deren Schmelzpunkte (zweite Zahl) über 80° liegen.

2. Gruppe: Nr. 2, 3, 5, 8, deren Schmelzpunkte mit den Sinterpunkten der 1. Gruppe fast zusammenfallen.

Alle diese durch Digitonin nicht fällbaren Anteile zeigen beim Schmelzen das schon früher beschriebene Schäumen.

Die Pal-Euphorbon-Digitonin-Verbindungen ließen sich durch Kochen mit Benzol spalten. Durch Abfiltrieren von dem in Benzol unlöslichen Digitonin und Verdunsten des Lösungsmittels wurden die mit Digitonin fällbaren Anteile der 10 Fraktionen und des Lackes von Nr. 1 als freie Pal-Euphorbone bzw. Lack gewonnen. Die mit Aceton aufgenommenen lackartigen Rückstände blieben nach dem Verdunsten

¹⁾ Der aus dem Lack von Nr. 1 erhaltene Anteil reichte zur Schmelzpunktsbestimmung nicht aus.

des Acetons als krystalline Massen zurück. Sie hatten folgende Schmelzpunkte:

Nr. 1:	70-74°	Nr. 3:	69-84°	Nr. 6:	96-114,5°	Nr. 9:	115-121°
Lack von	} 70-75°	Nr. 4:	78-84°	Nr. 7:	85- 98°	Nr. 10:	114-118,5°
Nr. 1:		Nr. 2:	76-84°	Nr. 5:	78-79°	Nr. 8:	68- 72,5°

Hiernach lassen sich die durch Digitonin fällbaren Anteile in drei Gruppen einordnen:

1. Gruppe: Nr. 1, 3, 5, 8, Lack von Nr. 1: Sinterpunkte um 70°, Schmelzpunkte um 75°.

2. Gruppe: Nr. 2, 4, 7: Sinter- und Schmelzpunkte zwischen 76° und 98°.

3. Gruppe: Nr. 6, 9, 10: Sinter- und Schmelzpunkte über 100° (Nr. 6: Sinterpunkt 96°).

Bemerkenswert war, daß diese eben beschriebenen Fraktionsanteile ohne Schäumen schmolzen, d. h. ohne Zersetzung.

Anwendung der Reaktion nach Salkowski-Hesse auf die Pal-Euphorbone

Die Reaktion führte ich in der früher beschriebenen Weise aus.¹⁾ In allen Fällen färbte sich die Schwefelsäure; das Chloroform blieb, mit einer Ausnahme, farblos. Die gefärbte Zone war nach 24 Stunden etwa 4 mm breit und durchlief von oben nach unten:

a) bei den durch Digitonin nicht fällbaren Anteilen Rot-Orange-Gelb; nach dem Umschütteln war die Schwefelsäure blaß rotbraun gefärbt, das Chloroform farblos;

b) bei den durch Digitonin fällbaren Anteilen Gelbrot-Gelb; nach dem Umschütteln war die Schwefelsäure hell gelbbraun gefärbt, das Chloroform bei der 3. Fraktion schwach violett, bei den übrigen Fraktionen farblos.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 112 (1929).

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der
II. Moskauer Universität (Prof. S. S. Nametkin)

Über β -Chloräthylester der Kohlen- und Schwefelsäure

Von Wssewolod Nekrassow und J. F. Komissarow

(Eingegangen am 12. Juli 1929)

Von den β -Chloräthylestern der Kohlensäure ist bis jetzt nur das von Nemirowsky¹⁾ zuerst erhaltene β -Chloräthylchlorcarbonat (I) beschrieben worden. Er erhielt es bei der Einwirkung von Phosgen auf Äthylenchlorhydrin und gibt einen Siedepunkt von 150—160° an. Neuere Forscher²⁾ haben diesen Ester öfters bei verschiedenen Synthesen verwendet, ohne jedoch seine physikalischen Konstanten zu bestimmen. Einzig Schotte³⁾ führt einen Siedepunkt von 142° an. Der entsprechende neutrale Ester (II), den Nemirowsky darzustellen versucht hat, ist noch nicht beschrieben worden.

Um die beiden Ester darzustellen, ist, wie ausgeführte Versuche es zeigten, die Reaktionstemperatur ausschlaggebend. Beim Abkühlen auf 0° wird sogar bei Gegenwart eines großen Überschusses von Äthylenchlorhydrin der Chlorkohlensäureester (I) vom Siedep. 152,5° (752 mm) gebildet. (Andere Konstanten siehe Experimentellen Teil.)

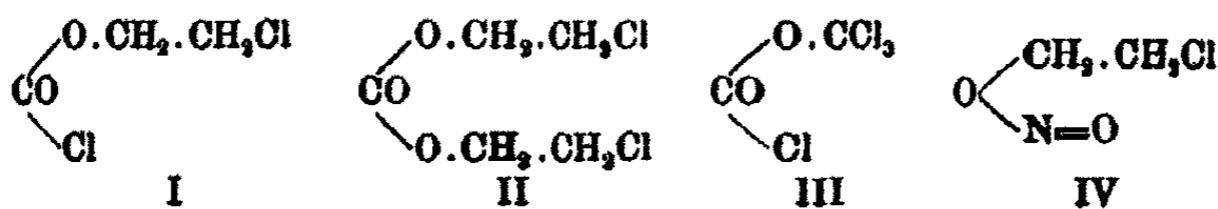
In wäßriger Lösung bei Gegenwart von Marmor führt die Reaktion zwischen Phosgen und Äthylenchlorhydrin ebenfalls zur Bildung von Chlorkohlensäureester. Beim Erwärmen aber von Chlorcarbonat mit einem Überschuß von Äthylenchlor-

¹⁾ Nemirowsky, dies. Journ. [2] 31, 173 (1895); Otto, Dies. Journ. [2] 44, 15 (1891).

²⁾ Adams, Segur, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 785 (1923); Hamilton, Etszelmiller, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 3360 (1928); Kuroda, Journ. Pharm. Soc. Japan 539, 12—13 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, 248.

³⁾ Schotte, Priewe, Roescheisen, Z. f. physiolog. Chem. 174, 119 (1928).

hydrin bildet sich der neutrale Ester (II), der unter geringer Zersetzung destilliert. Wir haben noch andere Methoden zur Darstellung dieses Körpers erprobt. Es erwies sich als sehr bequem, an Stelle von Phosgen, sein Dimer, nämlich den Trichlormethylester der Chlorkohlensäure (III) anzuwenden. Bereits Hentschel¹⁾ teilte im Jahre 1887 mit, daß dieses Produkt in einigen Fällen sich wie monomolekulares Phosgen verhält.



Wo Erwärmen erforderlich ist, ist dank des hohen Siedepunktes (128°) mit dem Trichlormethylester der Chlorkohlensäure eine bequemere Handhabung möglich als mit Phosgen. Erwärmt man ihn auf dem Ölbad mit Äthylenchlorhydrin, so bildet sich mit guter Ausbeute der neutrale Ester (II). Ungeklärt ist die Frage der Bildung von Phosgenabkömmlingen, die keine Trichlormethylgruppe mehr enthalten aus Verbindung (III). Dies wird der Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein.

Endlich wurde der Di- $[\beta$ -chloräthyl]-kohlensäureester (II bei der Reaktion zwischen Phosgen oder seinem Dimeren und β -Chloräthylnitrit (IV) erhalten. Die Reaktion verläuft bei erhöhter Temperatur unter Abspaltung von Nitrosylchlorid, wobei auch hier in erster Phase der Chlorkohlensäureester gebildet wird:



Ein Überschuß von β -Chloräthylnitrit führt beim Erhitzen den Chlorkohlensäureester in den neutralen Ester (II) über, wobei auch hier das Phosgen bequem durch das Trichlormethylchlorcarbonat (III) ersetzt werden kann.

Di- $[\beta$ -chloräthyl]-ester der Schwefelsäure (VI) wurde von uns unter Ersatz von Phosgen durch Sulfurylchlorid mittels der beiden oben angeführten Methoden erhalten.

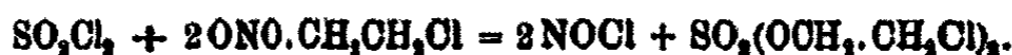
Steinkopf²⁾ und Levailant³⁾ erhielten bei der Ein-

¹⁾ Hentschel, dies. Journ. [2] 36, 99, 209, 305 (1887).

²⁾ Steinkopf, Ber. 53, 1144 (1920).

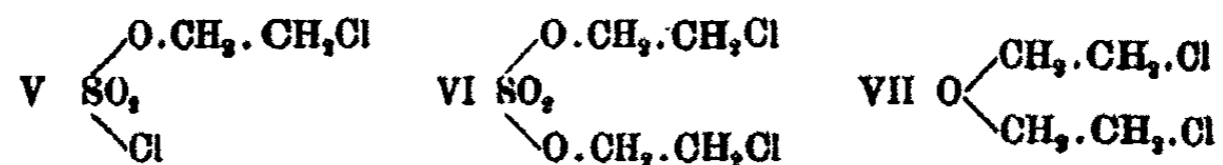
³⁾ Levailant, Compt. rend. 187, 730 (1928).

wirkung von Äthylenchlorhydrin auf Sulfurylchlorid nur β -Chloräthylchlorsulfat (V). Bei erhöhter Temperatur entsteht aber der neutrale Ester (VI) mit guter Ausbeute. Er bildet sich sowohl bei der Einwirkung von β -Chloräthylnitrit (IV) auf β -Chloräthylchlorsulfat¹⁾(V), sowie auch direkt bei der Reaktion zwischen β -Chloräthylnitrit und Sulfurylchlorid.



Wie gewöhnlich, tritt auch in diesem Falle das erste Chloratom des Sulfurylchlorids rasch in Reaktion, während dies beim zweiten Atom nur bei erhöhter Temperatur und bedeutend langsamer der Fall ist.

Als Nebenprodukt bilden sich in beiden Fällen bei der Darstellung von Di- $[\beta$ -chloräthyl]-sulfat bedeutende Mengen von Di- $[\beta$ -chloräthyl]-äther (VII), dessen Entstehung wahrscheinlich durch die Umsetzung des gebildeten Sulfats mit dem überschüssigen Äthylenchlorhydrin bzw. β -Chloräthylnitrit erklärt werden kann.



Di- $[\beta$ -chloräthyl]-sulfat (VI) siedet ohne Zersetzung nur im Vakuum und ist bedeutend weniger beständig als Di- $[\beta$ -chloräthyl]-carbonat.

Wir versuchten dann Di- $[\beta$ -bromäthyl]-sulfat, das nach Beilstein und Wiegand²⁾ bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf Silbersulfat in Benzollösung entsteht, zu erhalten. Silbersulfat verwandelt sich unter diesen Bedingungen tatsächlich in das Bromid, jedoch bleibt die Hauptmenge des Äthylenbromids unverändert. Das in geringer Menge gebildete dickflüssige, schwarze Öl kann nicht weiter gereinigt werden, und zersetzt sich sogar bei der Destillation mit Hilfe einer Gaede-Ölpumpe.

Die neutralen β -Chloräthylester der Kohlen- und der Schwefelsäure sind ziemlich reaktionsfähig. Mit Hilfe dieser Produkte beabsichtigen wir eine Reihe von Kondensations-

¹⁾ Levailant, a. a. O.

²⁾ Beilstein, Wiegand, Ber. 15, 1369 (1882).

reaktionen auszuführen, wobei die Anwesenheit von zwei beweglichen Chloratomen die Möglichkeit ergibt, zu heterocyclischen Verbindungen zu gelangen.

Experimenteller Teil

1. Einwirkung von Phosgen auf Äthylchlorhydrin

A. Ein lebhafter Phosgenstrom wurde in 100 g frisch destilliertes Äthylchlorhydrin, das auf 0° abgekühlt war, eingeleitet. Die Absorption ging rasch vor sich hin, und als nach 5 Stunden der Chlorwasserstoff mittels Durchblasen von Luft entfernt wurde, ergab sich eine Gewichtszunahme von 70 g. Theoretisch ist bei der Bildung des sauren Esters eine Zunahme von 77 g erforderlich.

Beim weiteren Einleiten von Phosgen löst es sich bloß in der Flüssigkeit auf, ohne in Reaktion zu treten. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und mit Hilfe eines Dephlegmators der Fraktionierung unterworfen. Nach dreimaliger Destillation geht das Produkt bei 152—153° über.

B. In eine Mischung von 100 g Äthylchlorhydrin und 100 ccm Wasser bei Gegenwart von 65 g Marmorstücken wird beim Abkühlen auf 0° ein rascher Phosgenstrom eingeleitet. Nach 6 Stunden ist der Marmor völlig aufgelöst. Die während der Reaktion abgeschiedene schwere untere Flüssigkeitsschicht (190 g) wird abgetrennt, getrocknet und fraktioniert. Erhalten 140 g reines β -Chloräthylcarbonat. Siedep. 152—153°; es stellt eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch dar.

Siedep. 152,5° / 752 mm.

Unlöslich in kaltem Wasser; wird leicht von heißem Wasser oder von Laugen hydrolysiert.

$$D_4^{20} = 1,3825; n_D^{20} = 1,4465.$$

Berechnet für $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$:	Gefunden:
Mol.-Refrakt. 27,44	27,61

0,4483 g gaben 0,8869 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$	Gefunden:
Cl 49,63	49,49 %

2. Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf β -Chloräthylchlorcarbonat

(Darstellung von Di- $[\beta$ -chloräthyl]-carbonat (II))

Zu 50 g β -Chloräthylchlorcarbonat werden 30 g (etwas mehr als die theoretische Menge) Äthylenchlorhydrin zugefügt. Beim Erwärmen der Mischung mit Rückflußkühler auf 130 bis 150° tritt eine starke Entwicklung von Chlorwasserstoff auf. Nach 7 Stunden hat die HCl-Entwicklung aufgehört; die abgekühlte Flüssigkeit wird mit H_2O gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Bei der Destillation geht fast alles bei 234° bis 238° über. Es wurden 40 g des Produktes, d. h. 70% Ausbeute erhalten. Eine weitere Reinigung des Carbonates geschieht mittels Vakuumdestillation.

Reines Di- $[\beta$ -chloräthyl]-carbonat ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit.

$$D_4^{20} = 1,3506; \quad n_D^{20} = 1,4610.$$

Siedep. 240—241° bei Atmosphärendruck und 115^o/8 mm. Beim Abkühlen mittels fester Kohlensäure + Äther erstarrt und krystallisiert in Form von Nadeln, die bei 8,5° schmelzen. Wird von siedendem Wasser nicht zersetzt und ist darin unlöslich. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Laugen hydrolysieren sogar beim Erwärmen langsam.

Berechnet für $CO(O.CH_2.CH_2Cl)_2$:	Gefunden:
Mol.-Ref. 38,32	37,99

0,1571 g gaben 0,2897 g AgCl (nach Carius).
0,2621 g „ 0,3112 g CO_2 und 0,1068 g H_2O .

Berechnet für $C_4H_8O_2Cl_2$:	Gefunden:
C 32,1	32,38 %
H 4,82	4,58 „
Cl 37,92	37,83 „

Bei der Chlorbestimmung nach Stepanoff erhält man zu niedrige Resultate.

3. Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Trichlormethylchlorcarbonat

Zu 30 g Trichlormethylchlorcarbonat (Siedep. 128°) wurden 50 g Äthylenchlorhydrin zugefügt. Die sich stark erwärmende Mischung wird im Ölbad erhitzt, wobei die Temperatur an-

fänglich 160—170° beträgt, und langsam auf 210° erhöht wird. Der Gewichtsverlust an Chlorwasserstoff beträgt 20 g (theoretisch 21 g). Die erkaltete, etwas bräunliche Flüssigkeit gibt nach zweimaliger Vakuumdestillation 48 g (etwa 75% Ausbeute) reines Di- $[\beta$ -chloräthyl]-carbonat, das innerhalb einem Grade siedet.

4. Darstellung von β -Chloräthylnitrit¹⁾

Zu 100 g Äthylchlorhydrin und 100 g Natriumnitrit gelöst in 300 ccm Wasser, wird unter Abkühlen auf -5° und ständigem Schütteln langsam eine kalte Mischung von 100 ccm konz. HCl und 90 ccm Wasser zugefügt. Das nach Beendigung der Reaktion am Boden angesammelte grüne Öl wird abgeteilt, mit CaCl_2 getrocknet und mittels eines Dephlegmators destilliert. Anfänglich scheiden sich Stickstoffoxyde aus. Ausbeute 95 g hellgelbes Produkt. Siedep. 90—91° und nicht 95° bis 96°, wie Henry angibt.

5. Einwirkung von Phosgen auf β -Chloräthylnitrit

14 g flüssiges Phosgen und 30 g (fast die theoretische Menge) β -Chloräthylnitrit werden in einer Druckflasche vermischt. Nach 24 Stunden färbt sich die Mischung grellrot. Die Flasche wird auf dem Wasserbade bis 65° während drei Stunden erhitzt, abgekühlt und geöffnet. Es wird bedeutender Druck und starke Entwicklung von Nitrosylchlorid beobachtet. Bei der Fraktionierung entwickelt sich ebenfalls eine bedeutende Menge NOCl, obwohl eine beträchtliche Menge von Nitrit nicht in Reaktion getreten ist. Nach mehrmaliger Destillation werden 10 g des Chlorcarbonates (I) vom Siedep. 152° ausgeschieden. Der neutrale Ester wird unter diesen Bedingungen gar nicht gebildet.

6. Einwirkung von β -Chloräthylnitrit auf Trichlormethylchlorcarbonat

Zu 45 g β -Chloräthylnitrit werden unter Kochen am Rückflußkühler während einer halben Stunde 20 g (theoretische Menge) reines Trichlormethylchlorcarbonats zugefügt. Die Re-

¹⁾ Henry, Rec. Pays.-Bas 22, 248 (1903).

aktion verläuft ruhig und ist von einer beträchtlichen Entwicklung von Nitrosylchlorid begleitet. Nach einstündigem Erhitzen wird die Mischung fraktioniert. Nach zwei Destillationen werden neben einer bedeutenden Menge nicht verbrauchten Nitrits, 15 g β -Chloräthylchlorcarbonat und etwas neutraler Ester erhalten. Die letzten Tropfen des Destillats sind grün gefärbt. Der Rückstand im Kolben hat sich zersetzt.

7. Einwirkung von β -Chloräthylnitrit auf β -Chloräthylchlorcarbonat

Eine Mischung von 20 g β -Chloräthylchlorcarbonat und 16 g β -Chloräthylnitrit wird während 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Während der zwei ersten Stunden erfolgt eine beständige, allerdings langsame NOCl-Entwicklung. Nach zweimaliger Vakuumdestillation werden 15 g Di- $[\beta$ -chloräthyl]-carbonat (II), Siedep. 117—119°/10 mm erhalten.

8. Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Sulfurylchlorid

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 40 g SO_2Cl_2 und 45 g Äthylenchlorhydrin vermischt. Die Mischung erwärmt sich und es setzt eine Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Nach einer Stunde hört diese Entwicklung auf und der Gewichtsverlust der Mischung entspricht der Bildung des Chlorsulfonsäureesters (V). Beim Erwärmen auf dem Ölbad während 3 Stunden — die Ölbadtemperatur wurde langsam auf 165° erhöht — wurde wieder HCl-Entwicklung beobachtet, wobei der Gewichtsverlust der Bildung des neutralen Esters entsprach. Die tiefdunkle Reaktionsmasse (64 g) wird im Vakuum fraktioniert, wobei sie stark stößt. Ein bedeutender Teil zersetzt sich bei der Destillation, so daß im Kolben ein kohliges Rückstand bleibt. Nach drei Destillationen werden 7 g farblose Flüssigkeit vom Siedep. 68—75°/8 mm, 2 g einer Fraktion von 100—150°/7 mm und 30 g Di- $[\beta$ -chloräthyl]-sulfat (50% Ausbeute) vom Siedep. 150—152°/7 mm erhalten. Es ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit.

$$D_4^{20} = 1,4801; \quad n_D^{20} = 1,4622.$$

$$\text{Siedep. } 154\text{—}154,5^\circ/8 \text{ mm.}$$

Die Substanz erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther und krystallisiert in Form von großen Prismen, Schmp. 11° ; sie wird von Wasser und Ammoniak nicht hydrolysiert; unlöslich in Wasser.

0,2112 g gaben 0,2706 g AgCl und 0,2222 g BaSO₄ (nach Carius).

Berechnet für C ₄ H ₈ O ₄ Cl ₂ S:		Gefunden:
S	14,85	14,45 %
Cl	81,84	81,70 „

Berechnet für SO ₃ (O.CH ₂ CH ₂ Cl) ₂ :		Gefunden:
Mol.-Refrakt.	41,51	41,48

Bei der Chlorbestimmung nach Stepanoff fallen die Resultate zu niedrig aus.

Die beträchtliche Zersetzung des Sulfats bei den ersten Destillationen wäre möglicherweise auf das Vorhandensein freier Säure zurückzuführen. Aus diesem Grunde wurde in einem Fall das Produkt vor der Destillation mit kaltem ammoniakhaltigen Wasser gewaschen und getrocknet; jedoch war bei der darauffolgenden Destillation die Zersetzung noch erheblicher, und die Ausbeute verminderte sich stark. Die Fraktion vom Siedep. $68-75^{\circ}/8$ mm, die nach einigen Reaktionen gesammelt wurde, erwies sich bei der Untersuchung als eine Mischung von Äthylenchlorhydrin und Di- $[\beta$ -chloräthyl]-äther(VII). Dieser siedet, nach dem Auswaschen des Äthylenchlorhydrins mittels Wasser, bei $178-180^{\circ}$. Kamm¹⁾ gibt den Siedep. 177° bis 178° an.

Die Unbrauchbarkeit der Methode von Stepanoff bei der Analyse von β -Chloräthylsulfaten und Carbonaten ist wahrscheinlich auf eine durch das Alkoholat bewirkte Bildung des Di- $[\beta$ -chloräthyl]-äthers zurückzuführen, da die Chloratome des Äthers Laugen gegenüber sehr beständig sind.²⁾

9. Einwirkung von β -Chloräthylnitrit auf Sulfurylchlorid

In einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben werden 70 g β -Chloräthylnitrit bei Siedehitze mit 40 g

¹⁾ Kamm, Valdo, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2223 (1921).

²⁾ Vgl. Cretcher, Kock, Pittenger, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1173 (1925).

SO_2Cl_2 während einer Stunde versetzt. Nach einer Stunde hört die Nitrosylchloridentwicklung auf. Aus der dunkelbraunen Mischung (70 g) erhält man nach zweimaliger Vakuumdestillation (bei der ersten Destillation tritt ebenfalls starke Zersetzung auf) 20 g Di- $[\beta$ -chloräthyl]-sulfat vom Siedep. 152 bis 154°/8 mm und eine tiefer siedende Fraktion, die p-Chloräthylchlorsulfat und Di- $[\beta$ -chloräthyl]-äther enthält.

Moskau, Laboratorium von Prof. Dr. S. S. Nametkin.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

Über das γ -Phenyl-dihydro- α, α' -picolonVon **Werner Gohdes**

(Eingegangen 16. Juli 1929)

Knoevenagel und Brunswig beschreiben in ihrer Arbeit über eine Erweiterung der Pyridinsynthese¹⁾ von Hantzsch den Abbau des γ -Phenyl- α -oxydihydro- α' -picolin- β, β' -dicarbonsäure-äthylesters (I) zu dem γ -Phenyl-dihydro- α, α' -picolon (III), und finden dessen Schmelzpunkt bei 271–273° unter Zersetzung.

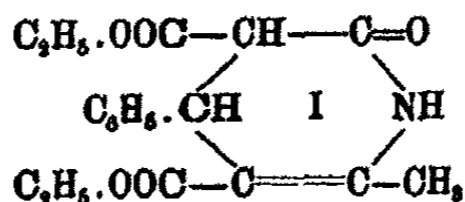
Vorländer und Knoetzsch kommen in ihrer Arbeit über δ -Ketonsäuren²⁾ ebenfalls zu einem γ -Phenyldihydro- α, α' -picolon (Xa oder Xb) und geben dessen Schmelzpunkt zu 137° an (nach meinen Versuchen korr. 141°).

III und X müßten identisch sein. Die beiden Substanzen aber, die von Knoevenagel und Brunswig einerseits und Vorländer und Knoetzsch andererseits, sind völlig verschieden.

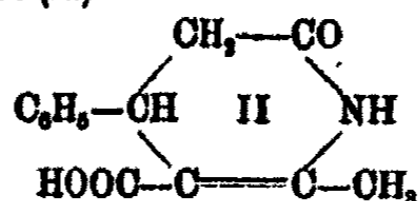
Auf Veranlassung von Herrn Professor Vorländer habe ich nun beide Verbindungen von neuem dargestellt und die Gründe für die Verschiedenheiten in den Eigenschaften zu ermitteln versucht.

Der von Knoevenagel, Fries³⁾ und Brunswig⁴⁾ eingeschlagene Weg zur Darstellung des Körpers III ist kurz folgender:

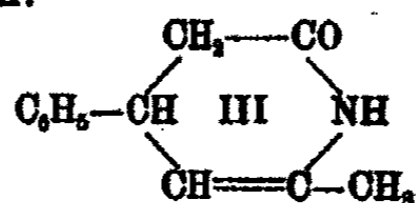
Durch Kondensation von Benzalmalonester und β -Aminocrotonester entsteht der Dicarbonsäureester.

¹⁾ Ber. 35, 2177 (1902).²⁾ Ann. Chem. 294, 322 (1897).³⁾ Ber. 31, 763 (1898).⁴⁾ A. a. O.

Diese Verbindung verliert bei der Verseifung mit Natronlauge ein Carboxyl unter Bildung von γ -Phenyldihydro- α, α' -picolon- β -carbonsäure (II)



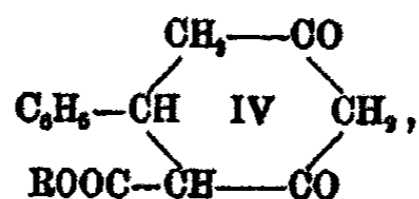
Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die Säure unter Kohlendioxydabspaltung über in das γ -Phenyldihydro- α, α' -picolon (III); nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol soll es bei 180° , aus Eisessig und Chloroform bei $271-278^\circ$ unter Zersetzung schmelzen:



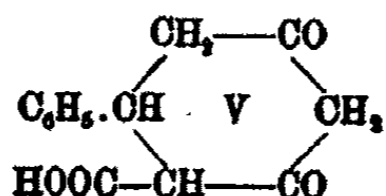
Schwierigkeiten hatten Knoevenagel und Mitarbeiter bei der Verseifung des Dicarbonsäureesters (I)¹⁾, der leicht verharzte oder zur β -Phenyl- γ -acetbuttersäure aufgespalten wurde.²⁾

Vorländer und Knoetzsch³⁾ dagegen gelangen auf folgendem Wege zum Phenyldihdropicolon (Xa oder Xb):

Durch Kondensation von Malonester mit Benzalaceton entsteht Phenyldihydroresorcylsäureester (IV)



der sich leicht zur Phenyldihydroresorcylsäure (V) verseifen läßt.



Die Säure verliert beim Kochen mit Wasser ihr Carboxyl und geht über in das Phenyldihydroresorcin (VI). Dieses läßt

¹⁾ Ber. 31, 763 (1898).

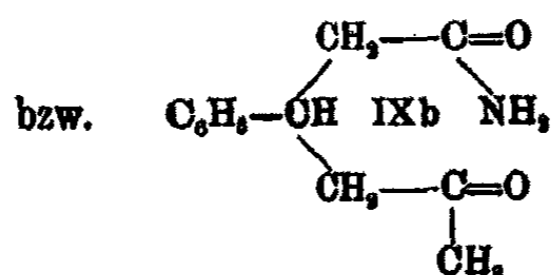
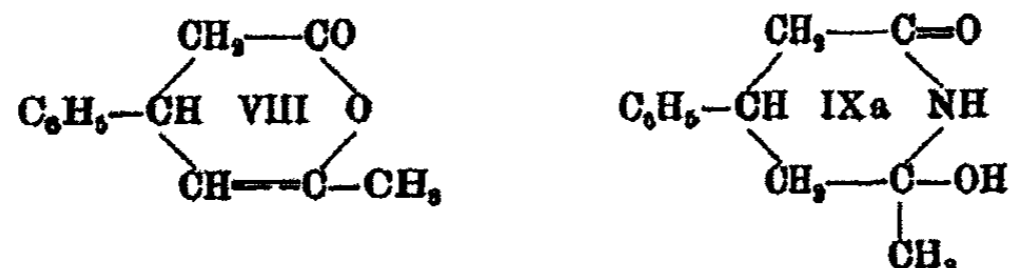
²⁾ Ber. 35, 2176 (1902).

³⁾ A. a. O.

sich durch Kochen mit Alkalien aufspalten zur β -Phenyl- γ -acetbuttersäure (VII), die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid übergeht (VIII). Durch Schütteln des Anhydrids der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure mit konz. Ammoniak bildet sich ihr Amid (IX):



drid in ihr Anhydrid übergeht (VIII). Durch Schütteln des Anhydrids der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure mit konz. Ammoniak bildet sich ihr Amid (IX):



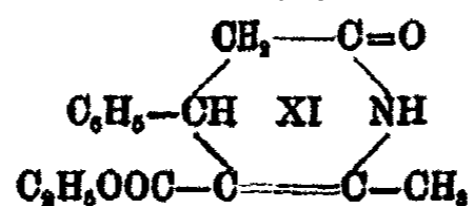
Durch Erhitzen auf etwa 100° geht dieses Amid unter Abspaltung eines Molek Wasser über in das γ -Phenyl-dihydro-picolon (Xa oder Xb), das Vorländer und Knoetzsch als das Amidanhydrid der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure bezeichneten. Je nach der Annahme der Abspaltung des Wassers kommt man entweder zu der Formel Xa oder Xb, von denen die



eine identisch ist mit (III). In der Folge bezeichne ich mit (X) immer das Vorländersche Picolon mit dem niederen Schmelzpunkt 141° .

Im Verlaufe der Wiederholung der Arbeiten von Vorländer und Knoetzsch konnte ich deren Angaben voll und ganz bestätigen, während sich bei der Wiederholung der Arbeiten von Knoevenagel und Brunswig zum Teil sehr große

Schwierigkeiten ergaben. So stellte sich heraus, daß die Verseifung des Dicarbonsäureesters (I) nicht so glatt verläuft wie angegeben. Der Anteil der harzigen Produkte, die sich nicht aufarbeiten ließen, war recht groß, obwohl ich genau nach den Vorschriften arbeitete. Auch trat dabei hauptsächlich ein Körper mit völlig neutralen Eigenschaften auf, den ich als den Äthylester der Monocarbonsäure (II)



anspreche, obwohl eine weitere Verseifung des letzteren nicht gelang. Dies kann man in Zusammenhang bringen mit der Tatsache, daß auch umgekehrt eine Veresterung der Monocarbonsäure (II) nicht möglich sein soll.¹⁾ Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid spaltet sich nach meinen Versuchen von dem Dicarbonsäureester (I) ein Carboxyl ab, wobei derselbe Äthylester der Monocarbonsäure (XI) entsteht, wie bei der Verseifung des Dicarbonsäureesters mit Natronlauge. Die freie, eigentliche von Knoevenagel beschriebene Monocarbonsäure (II) erhielt ich nur in sehr geringer Menge.

Ganz besondere Schwierigkeiten bereitete mir die Decarboxylierung dieser Monocarbonsäure (II) und die Darstellung des Picolons (III). Ist schon der eigenartige Sprung des Schmelzpunktes von 130° auf 271°, der durch Umkrystallisieren erreicht werden soll, bemerkenswert, so ist es noch vielmehr die Tatsache, daß es mir nur zuweilen gelang, das Picolon (III) unter sehr großem Materialaufwand darzustellen. Dafür aber trat jetzt das Vorländersche Picolon (X), Schmelzpunkt 141°, in Erscheinung. Unterwirft man z. B. die Monocarbonsäure Knoevenagels (II) der trockenen Destillation, so geht fast vollständig das Vorländersche Picolon (X), Schmelzpunkt 141°, über.

Damit ist die Brücke geschlagen von der einen zur anderen Seite der verschiedenen Synthesen, und der Beweis geliefert, daß beide Synthesen zu Substanzen gleichen Stammes führen. Bei der Zinkstaubdestillation geht aus beiden Körpern (III

¹⁾ A. a. O. 2177.

und X) ein und dasselbe, bereits von Bülow und Issler¹⁾ beschriebene 2-Methyl-4-phenylpyridin hervor. Zur Identifizierung diente das Pikrat, dessen Schmelzpunkt ich bei 210 bis 213° fand.

Die zum Teil sehr guten Ausbeuten bei der Darstellung des 2-Methyl-4-phenylpyridins aus dem Vorländerschen Picolon (X) weisen einen neuen, recht bequemen Weg zu diesem sonst nur sehr schwer zugänglichen Pyridinabkömmling.

Nun war die Frage zu beantworten, worauf jene ganz verschiedenen Eigenschaften der Körper (III und X) zurückzuführen sein könnten. Eine Isomerie im Sinne der Formeln Xa und Xb ist ausgeschlossen, da in ähnlichen Fällen die Eigenschaften solcher Isomeren nicht so gewaltig verschieden sind wie hier: (III) Schmp. 271—273°; (X) Schmp. 141°. Ich habe daher mit beiden Verbindungen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt und konnte nachweisen, daß der unzersetzt destillierbaren Verbindung (X) mit dem niederen Schmp. 141° das einfache Molekulargewicht zukommt, während ich bei dem Picolon (II) (Schmp. 271—273° unter Zersetzung) das doppelte Molekulargewicht fand. Bei der Decarboxylierung von Knoevenagels Monocarbonsäure (II) sind allem Anschein nach zwei Moleküle in irgendeiner Weise zusammengetreten, eine Annahme, die gestützt wird durch die nicht ganz befriedigenden Analysenzahlen. Eine Entscheidung über die Lage der Doppelbindungen im Picolon ließ sich einstweilen nicht herbeiführen.

Experimenteller Teil

A) Knoevenagel und Brunswig

γ -Phenylidihydro- α,α -picolon- β,β' -dicarbonsäure- ester (I)

Der Ester wurde nach den Angaben von Knoevenagel und Fries aus Benzalmalonester²⁾ und β -Aminocrotonester³⁾ hergestellt.⁴⁾

¹⁾ Ber. 36, 2458 (1903).

²⁾ Ber. 14, 848 (1881); Ann. Chem. 218, 181.

³⁾ Ann. Chem. 226, 301.

⁴⁾ Ber. 31, 762 (1898).

Zur Kondensation erhitzt man 340 g Benzalmalonester mit 180 g β -Aminocrotonester 9 Stunden bei 17—20 mm Druck auf etwa 150° am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen krystallisiert man den braunen Sirup aus Methanol um. Die harzigen Mutterlauge arbeitete ich nicht weiter auf. Ausbeute 230 g = 51 % der Theorie.

Die Verseifung des Phenyldihydropicolondicarbon-
säureesters (I)

führte ich genau nach den Angaben von Knoevenagel und Brunswig durch. 10 g des Esters trägt man in 120 ccm siedende 8 prozent. Natronlauge ein. Dabei schied sich manchmal ein schwach grünlich gefärbter Körper ab, der nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol in weißen, derben Krystallen gewonnen wurde; Schmp. 156°. Der Körper (XI) ist schwer löslich in Alkalien und Säuren und verträgt sogar längeres Erhitzen mit 8 prozent. Natronlauge. Er gibt im Gegensatz zum Dicarbonsäureester (I) keine Eisenchloridreaktion. Er ist schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in heißem Benzol, kaltem Alkohol, Eisessig, Aceton, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Er läßt sich unzersetzt destillieren.

3,384 mg gaben 8,498 mg CO₂ und 2,066 mg H₂O.

3,274 mg „ 0,158 ccm N bei 15° und 745,9 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ O ₃ N:		Gefunden:
C	69,5	69,5 %
H	6,6	6,9 „
N	5,4	5,4 „

Die Formel C₁₅H₁₇O₃N¹ spricht für den Monocarbonsäure-äthyl-ester (XI), den herzustellen sich Knoevenagel und Mitarbeiter vergebens bemühten.

Das alkalische Filtrat, das zuweilen blaue Fluorescenz zeigte¹⁾, kühlte ich in Eis-Kochsalzmischung unter Turbinieren ab und versetzte dann tropfenweise mit Salzsäure, bis zur stark sauren Reaktion (ob mit konz. oder verdünnter Säure, blieb sich gleich). Es fielen dann klumpige Krystallkonglomerate aus, die beim Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser zu einer zähen, teigigen

¹⁾ Ber. 31, 775 (1898).

Masse zusammenbackten. Bei längerem Stehen im Vakuum über CaCl_2 und P_2O_5 wurde die Masse blasig, glashart und spröde. Sie löste sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig und kam wieder schmierig heraus. Aus mäßig verdünntem Methanol ließen sich nur einige Krystalle abscheiden, die identisch waren mit dem oben beschriebenen Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Die Gesamtausbeute von diesem Körper beträgt oft bis zu 80%.

Ob man zur Verseifung mehr oder weniger Lauge nimmt, oder ob man die Konzentration variiert, ist unwesentlich.

Daß dieser bei 156° schmelzende Körper der Äthylester der Phenylidihydropicoloncarbonsäure (II) ist, wird gestützt durch die Tatsache, daß er auch durch Erhitzen des Dicarbonsäureesters (I) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht.

Ich kochte 5 g des Dicarbonsäureesters und 3 g wasserfreies Natriumacetat mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler. Es trat nicht immer völlige Lösung ein. Nach einigen Minuten schied sich ein dicker Krystallbrei ab. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde mit Wasser in der Wärme verseift und nach dem Verdünnen der siedend heißen Lösung mit Wasser bis zum Auftreten einer Trübung versetzt. Nach dem Stehenlassen schieden sich im Laufe der Zeit Krystalle ab, die ich nach dem Abfiltrieren aus Methanol umkrystallisierte. Ausbeute 2,8 g. Aus den Mutterlauge ließ sich noch 1 g gewinnen, so daß die Ausbeute 97% der Theorie betrug.

8,055 mg gaben 7,751 mg CO_2 und 1,823 mg H_2O .
 4,353 mg „ 0,212 ccm N bei 18° und 750,7 mm.
 4,392 mg „ 0,207 ccm N „ $16,5^\circ$ „ 747,4 mm.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$:		Gefunden:	
C	69,5	69,2	— %
H	6,9	6,7	— „
N	5,4	5,6	5,5 „

Der Körper ist leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol, Eisessig, Äthylbromid, Aceton, löslich in kaltem Methanol, Eisessig, Aceton, sehr schwer löslich in Säuren und Alkalien. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung. Gegen kochende Alkalilauge ist er recht beständig. Schmp. 156° , Mischschmelz-

punkt mit dem zuerst erwähnten Körper Schmp. 156° unverändert.

Phenyldihydropicoloncarbonsäure (II)

Die eigentliche Phenyldihydropicoloncarbonsäure (II) konnte ich nur durch Ausäthern der trüben salzsauren Filtrate von der Verseifung des Dicarbonsäureesters mit Natronlauge gewinnen. Diese sauren Filtrate schüttelte ich 2—8 mal gründlich mit Äther aus und ließ den Äther im offenen Erlenmeyerkolben langsam freiwillig verdunsten. Auf diese Weise schied sich die Säure in recht reiner Form in großen wasserklaren Prismen aus, die beim Liegen an der Luft trübe und völlig undurchsichtig wurden. Um eine zu große Verunreinigung mit entstandener β -Phenyl- γ -acetbuttersäure zu vermeiden, dekantierte ich vor dem völligen Eindunsten des Äthers, spülte mit wenig Äther nach und digerierte die Krystalle mit Wasser auf dem Wasserbade. Zur völligen Reinigung krystallisierte ich die Picoloncarbonsäure aus viel siedendem Wasser oder aus wäßrigem Methanol um. Die Ausbeuten betragen maximal 4 g auf 20 g Ester = 29 % der Theorie.

3,881 mg (lufttrockne Säure) gaben 8,981 mg CO₂ und 2,067 mg H₂O.
 4,658 mg " " " 10,867 mg CO₂ " 2,480 mg H₂O.
 4,822 mg " " " 0,811 ccm N bei 18,5° u. 744,5 mm.
 3,798 mg " " " 0,181 ccm N bei 19,0° u. 744,0 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ O ₃ N:		Gefunden:	
C	62,6	62,76	62,5 %
H	6,1	6,0	5,8 „
N	5,6	5,6	5,5 „

0,8870 g Säure, gelöst in 15 ccm neutralem Alkohol, verbrauchten 12,82 ccm n/10-NaOH (f. = 0,1038).

0,8271 g Säure, gelöst in 10 ccm neutralem Alkohol, verbrauchten 9,02 ccm n/10-NaOH (f. = 0,1038).

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ O ₃ N:		Gefunden:	
Äquiv.-Gew.	249,1	247	248.

Die Säure enthält demnach 1 Mol Wasser mehr als der Formel C₁₃H₁₃O₃N entspricht, das als Krystallwasser anzusprechen ist. Nach dem Trocknen bei 80° im Vakuum über P₂O₅ hat die Säure die Zusammensetzung C₁₃H₁₃O₃N.

3,461 mg gaben	8,689 mg CO ₂	und	1,980 mg H ₂ O.
3,501 mg "	8,725 mg CO ₂	"	1,988 mg H ₂ O.
4,619 mg "	0,241 cem N	bei 21°	und 758 mm.
3,752 mg "	0,198 cem N	" 20°	" 758 mm.
Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N:	C 67,5	H 5,7	N 6,1 %
Gefunden:	C 68,1	H 6,4	N 6,0 "
" :	C 68,0	H 6,8	N 6,1 "

Sowohl die lufttrockne als auch die im Vakuum getrocknete Säure schmilzt bei 199—202° unter Aufschäumen.

Phenylidihydropicolon (III)

Die Darstellung des Picolons (III) war mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Durch Erhitzen der Phenylidihydromonocarbonsäure (II) im Paraffinbad auf 190° gelang es unter Umständen, einen Körper zu erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 130° schmolz, und aus dem sich dann durch weiteres Umkrystallisieren erst aus Chloroform und dann aus verdünntem Eisessig ein Körper abscheiden ließ, der bei 265—270° unter Zersetzung schmolz.

3 g der Monocarbonsäure (II) tauchte ich in einem Reagierrohr in ein auf 190° erhitztes Paraffinbad so lange ein, bis die Gasentwicklung aufhörte. Nach dem Abkühlen krystallisierte ich das Reaktionsprodukt aus Alkohol, dann Chloroform und schließlich aus verdünntem Eisessig um; bei 220° leichte Braunfärbung, 245° starke Braunfärbung, 260—261° trübe Schmelze, 265—270° klare Schmelze, stark gefärbt.

1 g Monocarbonsäure, wie oben erhitzt, bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Krystalle; bei 130° Sintern, 131 bis 132° trübe Schmelze, 170—180° klare Schmelze. Nach der Extraktion mit warmem Ammoniak und Umkrystallisation aus Chloroform, bei 125—128° Sintern, 130—132° zähe, trübe Schmelze, die sich bei etwa 200° allmählich klärt. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, bei 150—230° allmählich Braunfärbung, 235° starke Braunfärbung, 270° völlige Zersetzung, ohne zu schmelzen.

Bei einem dieser Versuche, das Picolon aus der Monocarbonsäure darzustellen, erhielt ich einen Körper, der bei 250° unter Zersetzung schmolz und wegen seiner Unlöslichkeit in allen Solventien nicht gereinigt werden konnte.

Unter großen Materialverlusten gelang es schließlich, etwa 3 g eines Rohproduktes zu isolieren, das schwach gelblich gefärbt war und bei 265° unscharf unter Zersetzung schmolz. Etwa 0,2 g wurden zur Analyse mehrmals aus verdünntem Eisessig umkristallisiert.

3,745 mg gaben 10,500 mg CO₂ und 2,445 mg H₂O.
 3,719 mg „ 10,442 mg CO₂ „ 2,328 mg H₂O.
 4,208 mg „ 0,265 ccm N bei 20,0° und 755 mm.
 5,249 mg „ 0,333 ccm N „ 20,5° „ 755 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ ON:		Gefunden:	
C	77,0	76,5	76,6%
H	7,0	7,3	7,0 „
N	7,5	7,3	7,3 „

Die Werte decken sich gut mit den von Knoevenagel gefundenen¹⁾

Gefunden: C	76,42	H 6,96	N 7,85	7,15%
„ C	76,68	H 7,20	N 7,45	— „

doch ist die Übereinstimmung mit der Theorie weniger gut.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Naphthalin und Campher lieferten wenig gut übereinstimmende Werte.

a) In Naphthalin:

12,990 g Naphthalin, 0,0702 g Substanz, $\Delta = 0,109^\circ$. Mol.-Gew.: Gef. 342.

b) In Chloroform:

20,0 ccm Chloroform (16°), 0,0971 g Substanz, $\Delta = 0,082^\circ$. Mol.-Gew.: Gef. 395.

c) In Campher nach Rast:

15,108 mg Campher, 0,510 mg Substanz, $\Delta = 3,9^\circ$. Mol.-Gew.: Gef. 346.

6,428 mg Campher, 0,173 mg Substanz, $\Delta = 3,5^\circ$. Mol.-Gew.: Gef. 308.

Das Mittel aus den vier Bestimmungen ergibt das Molekulargewicht 348, ber. für C₁₃H₁₃ON: 187.

Aus der Molekulargewichtsbestimmung geht trotz der schlechten Übereinstimmung hervor, daß dem Picolon(III) nicht die einfache Zusammensetzung zukommen kann, sondern daß bei der Decarboxylierung ein Zusammentreten zweier Moleküle stattgefunden haben muß, in welcher Form konnte hierbei

¹⁾ A. a. O.

nicht entschieden werden. Der Vergleich mit dem Molekulargewicht des Phenylidihydropicolins¹⁾ (X) (Schmp. 141°) macht die Annahme einer solchen Verknüpfung sehr wahrscheinlich.

Zinkstaubdestillation des Picolons (III)

Daß der Grundkörper des hochschmelzenden Phenylidihydropicolons (III) ein Oxyhydroderivat des 2-Methyl-4-phenylpyridins ist, geht aus der Zinkstaubdestillation hervor, soweit man diesen rauen Eingriff in das Molekül als Konstitutionsbeweis ansehen kann.

2,8 g des Picolons mischte ich auf das innigste mit so viel Zinkstaub, daß das Gemisch in einem Verbrennungsrohr eine Schicht von etwa 10 cm einnahm. Die restliche Füllung bestand aus Tonscherben, auf die in feuchtem Zustand Zinkstaub aufgetragen war, und die dann auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren einen Tag lang getrocknet waren.

Zuerst erhitzt man den vorderen Teil des Rohres unter Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes auf schwach dunkle Rotglut. Nachdem das ganze Rohr auf dunkle Rotglut gebracht ist, leitet man noch eine halbe Stunde lang Wasserstoff hindurch. Das dunkelbraune, eigentümlich riechende Destillat fängt man in verdünnter Salzsäure auf und reinigt nach der Destillation das kalte Rohrende mittels eines Wattaushaues. Die vereinigten Destillate destilliert man nach Zufügen von viel überschüssigem Kaliumhydroxyd mit Wasserdampf. Das farblose Öl, das hierbei übergeht, nimmt man mit Äther auf und fällt das Pyridin aus dieser Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung. Dabei fällt das Pikrat des 2-Methyl-4-phenylpyridins als gelber krystallinischer Brei aus. Nach dem Auswaschen mit Äther und Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig schmilzt das Pikrat bei 210—218°, Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 2-Methyl-4-phenylpyridins, gewonnen aus dem Phenylidihydropicolon (X) von Vorländer und Knoetzschen 210—213°.

Bülow und Issler geben als Schmelzpunkt des Pikrats 208° an, doch scheint ihr Präparat nicht ganz rein gewesen

¹⁾ Vgl. unten S. 184.

zu sein, da sie es als dunkelgelb beschreiben¹⁾, während mein Präparat hellgelb aussah.

0,1580 g gaben 19,10 ccm N bei 20,0° und 755,9 mm.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HOC_6H_5(NO_2)_2$:	Gefunden:
N	14,1
	14,5 %.

Bildung des Phenyl-dihydropicolons (X) aus der Phenyl-dihydropicolonmonocarbonsäure

Im Verlauf der weiteren Untersuchung gelang es mir nun nicht mehr, das Picolon (III) zu fassen, dafür erhielt ich aber das Phenyl-dihydropicolon (X) (Schmp. 141°). So entsteht dieses letztere Picolon bei der trockenen Destillation der Phenyl-dihydropicolonmonocarbonsäure.

Eine Probe der Säure erhitze ich in einem ~-förmig gebogenen Reagierröhrchen. Die Säure schmolz unter Aufschäumen zu einer schwach braunen, klaren Schmelze auf und ging schließlich als ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das im Laufe der Zeit zu Krystallrosetten erstarrte. Dabei trat der ganz charakteristische Geruch des heißen Picolons (X) auf. Der Destillationsrückstand war sehr gering und stark braun gefärbt. Das erstarrte Destillat schmolz roh bei 129 bis 135°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und Wasser, Schmp. 140—141°. Mischschmelzpunkt mit dem Picolon (X) 140—141°.

Auch schon beim Erhitzen der Säure auf 185° entsteht das Picolon (X).

0,2 g der Phenyl-dihydropicolonmonocarbonsäure erhitze ich in einem Reagierröhrchen auf 185°. Nach geraumer Zeit beginnt die Säure zu sintern und allmählich unter Gasentwicklung zu schmelzen. Die Temperatur sank dabei auf 160° im Verlaufe einer halben Stunde herab. Ich erhitze dann noch kurze Zeit auf 185°, krystallisierte die Schmelze aus verdünntem Methanol um und schüttelte die Krystalle mit warmem, verdünntem Ammoniak aus; bei 135° Sintern, 137° trübe Schmelze, 140° klare Schmelze.

0,2 g der Säure wurden auf 215—220° erhitzt. Die Säure schmolz unter Aufschäumen zu einer gelblichen klaren Schmelze,

¹⁾ Ber. 36, 2458 (1903).

und an den kalten Teilen der Wandung kondensierte sich etwas Wasser. Nach dem Abkühlen erstarrte die Schmelze rosettenförmig wie das Picolon (X). Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und Wasser Schmp. 140° , Mischschmelzpunkt mit dem Picolon (X): 140° .

0,2 g der Säure erhitze ich bis zum Aufhören der CO_2 -Entwicklung auf $275\text{--}285^{\circ}$. Die Säure schmolz unter heftigem Aufschäumen. Die Schmelze war dunkelbraun. An den kälteren Teilen des Röhrchens schied sich Wasser ab, in der Mitte des Rohres trat ein dunkelbraunes, und schließlich nahe der Öffnung ein fast farbloses Öl auf, das beim Abkühlen ebenso wie die Schmelze rosettenförmig erstarrte. Aus verdünntem Methanol umkrystallisiert Schmp. 140° . Auch hier war wieder der charakteristische Geruch des Picolons (X) zu bemerken.

0,2 g der Säure wurden im Laufe einer halben Stunde von 150° auf 175° erhitzt. Dabei trat langsames Aufschmelzen unter Gasentwicklung ein. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol Schmp. 140° .

Versuche zur Verseifung des Phenylidihydropicolonmonocarbonsäureäthylesters (XI)

Ich versuchte nun den oben beschriebenen Ester der Monocarbonsäure¹⁾ zu verseifen, was indessen nicht gelang, da entweder der unveränderte Ester wieder herauskam, oder aber völlige Aufspaltung zur β -Phenyl- γ -acetbuttersäure eintrat.

1 g des Esters wurde mit 50 ccm Salzsäure 1:1 gekocht. Nach einer Stunde war alles in Lösung gegangen. Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, verdünnte ich mit Wasser und ätherte die Lösung aus. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben. Ausbente 0,5 g. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bildete der Körper weiße Nadeln, die bei 85° bis 86° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit β -Phenyl- γ -acetbuttersäure $85\text{--}86^{\circ}$. Die ausgeätherte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen

¹⁾ Vgl. S. 174 u. S. 175.

und erneut ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung betrug 0,15 g. Aus Wasser umkrystallisiert, weiße Nadeln, Schmp. 88°. Gesamtausbeute 0,65 g = 54% der Theorie. Die wäßrige Lösung hinterließ nach dem Eindampfen einen krystallinen gelben Rückstand, der unschmelzbar aber sublimierbar war. Mit Laugen entwickelte er Ammoniak. Der Körper war demnach Ammoniumchlorid. Ausbeute 0,18 g = 87% der Theorie.

1 g des Esters wurde mit 50 ccm 8prozent. Natronlauge so lange am Rückflußkühler gekocht, bis alles in Lösung gegangen war (etwa 1 Stunde). Das Kondenswasser reagierte alkalisch und roch nach Ammoniak. Nach dem Erkalten säuerte ich mit verdünnter Salzsäure an und ätherte aus. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende gelbe, ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben. Ausbeute 0,58 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle Schmp. 86°. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen und Ausäthern erneut 0,12 g rohe Phenylacetbuttersäure. Gesamtausbeute 0,7 g = 88% der Theorie.

1 g des Monocarbonsäureesters ließ ich mit konz. methylalkoholischem Kali stehen und teilte nach einigen Tagen die Lauge, die nach Ammoniak roch, in zwei Hälften:

a) Die eine Hälfte blieb nach dem Abstumpfen mit Salzsäure über Nacht stehen. Der beim Ansäuern und Verdünnen ausgefallene Körper schmolz nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol und Äthylenbromid bei 156° (unveränderter Ester). Die Mutterlauge wurde ausgeäthert, der Äther verjagt und der sehr geringe Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 86° (Phenylacetbuttersäure).

b) Die andere Hälfte stellte ich ohne weiteres zum Abdunsten des Alkohols hin. Dabei schied sich ein gelbes Öl ab, das allmählich erstarrte. Nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 156°. Ausbeute 0,4 g. Das angesäuerte Filtrat gab beim Ausäthern geringe Mengen von β -Phenyl- γ -acetbuttersäure.

Bei all diesen Versuchen gelang es nicht, auch nur geringe Mengen der Phenylidihydroxymonocarbonsäure nachzuweisen.

B) Vorländer und Knoetzsch
 β -Phenyl- γ -acetbuttersäure¹⁾

20 g Phenyldihydroresorcin²⁾ kocht man mit einer Lösung von 60 g kristallisiertem Bariumhydroxyd in 400 ccm Wasser 20 Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen säuert man mit verdünnter Salzsäure an, läßt über Nacht stehen und filtriert am anderen Tage die ausgeschiedenen Krystalle der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure ab. Die Mutterlauge dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und äthert das ausgeschiedene Bariumchlorid im Soxhlet aus. Die β -Phenyl- γ -acetbuttersäure, die man durch Verdunsten des Äthers erhält, vereinigt man mit der zuerst ausgeschiedenen Fraktion und reinigt sie durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Ausbeute 16 g = 73 % der Theorie.

Amid der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure³⁾

50 g β -Phenyl- γ -acetbuttersäure kocht man mit 750 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang am Rückflußkühler, destilliert das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum ab und fraktioniert das zurückbleibende Anhydrid der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure im Vakuum. Das Anhydrid schüttelt man in einer Stöpselflasche mit überschüssigem konz. wäßrigen Ammoniak, wobei sich die entstehende Emulsion erwärmt und klärt; schließlich fällt das Amid aus. Nach längerem Stehen saugt man die Krystalle ab und wäscht sie mit Wasser. Im Filtrat befinden sich nur geringe Mengen des Ammonsalzes der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure.

2,1245 g lufttrockenes Amid verloren im Vakuum über P_2O_5 0,2086 g H_2O = 9,58 %, ber. 8,08 % auf $C_{12}H_{15}O_3N.H_2O$.

4,1549 g Amid im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, verloren im Vakuum bei 80° über P_2O_5 0,8088 g H_2O = 7,80 %, ber. 8,78 % ($C_{12}H_{15}O_3N$). Gesamtverlust: 16,88 %; ber. 16,86 %.

Anscheinend tritt bereits beim Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur ein Teil des Wassers aus unter Bildung des Picolons.⁴⁾

¹⁾ Ann. Chem. 294, 822 (1897).

²⁾ Ber. 27, 2054 (1898).

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Vgl. A. Butz, Diss. Frankfurt a. M. 1928.

γ -Phenyldihydro- α, α' -picolon¹⁾

Destilliert man das Amid der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure (nach eintägigem Stehen im Vakuum über CaCl_2), so geht dabei zuerst fast ausschließlich Wasser über. Danach geht bei etwa 380° ein fast farbloses, eigentümlich riechendes, stark lichtbrechendes Öl über, das nach dem Abkühlen namentlich beim Anreiben leicht erstarrt. Diese Verbindung ist das γ -Phenyldihydro- α, α' -picolon, das Vorländer und Knoetzsich als das Amidanhydrid der β -Phenyl- γ -acetbuttersäure bezeichneten. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 141° . Siedepunkt 380 — 383° (745 mm), bestimmt in der Capillare nach Emich.²⁾ Ausbeute 35 g = 77 % der Theorie, ber. auf β -Phenyl- γ -acetbuttersäure.

0,2959 g gaben 19,22 ccm N bei 21° und 753,8 mm.

Berechnet: N 7,49% Gefunden: N 7,48%

Molekulargewichtsbestimmung:

a) In Naphtalin:

18,101 g Naphtalin, 0,1654 g Substanz, $\Delta = 0,816^\circ$. Mol.-Gew.: 200.

b) In Chloroform:

20 ccm Chloroform (18°), 0,1487 g Substanz, $\Delta = 0,104^\circ$. Mol.-Gew.: 186.

c) In Campher nach Rast:

17,420 mg Campher, 0,697 mg Substanz, $\Delta = 8,38^\circ$. Mol.-Gew.: 191.

Das Mittel aus den drei Bestimmungen liefert das Molekulargewicht 192, ber. 187 für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$.

Das Phenyldihdropicolon (X), das auf diesem Wege gewonnen wird, ist sehr beständig. Durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° wird es nicht verändert.

0,2 g Phenyldihdropicolon wurden im geschlossenen Rohr mit 10 ccm Wasser 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol Schmp. 140° . Auch durch 6 stündiges Erhitzen mit Wasser am Rückflußkühler wird es nicht verändert.

2-Methyl-4-phenylpyridin

Durch Destillation mit Zinkstaub wird das γ -Phenyldihdropicolon, wie schon oben erwähnt, reduziert und dehydriert zum 2-Methyl-4-phenylpyridin.

¹⁾ Ann. Chem. 294, 327 (1897). ²⁾ Lehrb. d. Mikrochem., 2. Aufl. S. 51.

3 g Phenylidihydropicolon destilliert man, wie auf S. 179 geschildert, mit Zinkstaub. Das Destillat nimmt man mit Äther auf und entzieht ihm das Pyridin durch Ausschütteln mit Salzsäure. Die salzsaure Lösung färbt sich bei längerem Stehen dunkelviolett. Die Lösung wird mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das dabei übergehende farblose 2-Methyl-4-phenylpyridin nimmt man mit Äther auf, trocknet mit KOH und destilliert nach dem Verdampfen des Äthers. Dabei geht die Hauptmenge zwischen 280–290° über. Ausbeute 1,2 g = 44% der Theorie.

Bei späteren Versuchen wurde das Picolon nicht mehr mit Zinkstaub gemischt destilliert, sondern in ein Schiffchen gefüllt, und der Wasserstoffstrom durch einen Kohlensäurestrom ersetzt. Die Ausbeuten, die ohnehin schon stark schwankten, wurden durch diese Abänderungen nicht erkennbar beeinflusst. Die Destillation im Schiffchen hat den Vorteil, daß man mehrere Destillationen ohne Unterbrechung hintereinander ausführen kann, ohne erst das Rohr völlig auskühlen lassen zu müssen.

Wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser und Äther eignet sich das Pikrat besonders gut zur Abscheidung und Reinigung des Pyridins. Das über das Pikrat gereinigte 2-Methyl-4-phenylpyridin enthält nur noch sehr wenig ungesättigte Bestandteile, die sich in schwefelsaurer Lösung bei 0° mit Kaliumpermanganat zerstören lassen. Das Pikrat zersetzt man mit Alkali und treibt das Pyridin mit Wasserdampf über.

Das 2-Methyl-4-phenylpyridin ist ein farbloses Öl, das sich an der Luft allmählich bräunt. Es hat einen sehr charakteristischen Geruch, schmeckt brennend scharf und reizt empfindliche Stellen der Haut.

Die Flüchtigkeit mit Äther, die Bülow und Issler¹⁾ beobachteten, habe auch ich beobachten können, doch eigentümlicherweise nicht in allen Fällen. Worauf diese Unstimmigkeit beruht, ließ sich nicht feststellen.

¹⁾ A. a. O.

Verbindungen des 2-Methyl-4-phenylpyridins mit Säuren

a) Das Pikrat fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man eine ätherische oder mineralsaure Lösung des Pyridins mit Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat des 2-Methyl-4-phenylpyridins ist sehr schwer löslich in Äther, kaltem Wasser, Benzol, kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, kaltem Eisessig, leicht löslich in heißem Eisessig. Schmp. 210—218° unter Dunkelfärbung und geringer Zersetzung.

3,806 mg gaben 7,632 mg CO₂ und 1,250 mg H₂O.

5,517 mg „ 0,647 ccm N bei 14,0° und 749,2 mm.

Ber. für C₁₂H₁₁N·BOC₆H₃(NO₂)₃: C 54,3 H 3,5 N 14,1%
Gefunden: C 54,7 H 3,7 N 13,6 „

b) Das Perchlorat fällt sofort in feinen langen Nadeln aus, wenn man einen Tropfen des 2-Methyl-4-phenylpyridins in 20 Prozent. Überchlorsäure einträgt. Es schmilzt unter heißem Wasser, in dem es sich reichlich löst, und scheidet sich beim Erkalten zuerst als ölige Emulsion ab, die dann krystallisiert. Es sintert bei 137° und schmilzt bei 142—143°. Es verpufft auf einem Nickelspatel über seinen Schmelzpunkt erhitzt und macht daher bei der Analyse Schwierigkeiten.

4,190 mg gaben 8,315 mg CO₂ und 1,711 mg H₂O.

4,433 mg „ 0,191 ccm N bei 16,5° und 747,4 mm.

Ber. für C₁₂H₁₁N·HClO₄: C 53,4 H 4,5 N 5,2%
Gefunden: C 54,1 H 4,6 N 5,0 „

c) Das Platindoppelsalz des 2-Methyl-4-phenylpyridins stellt man durch Zusammengeben der siedenden Lösungen des salzsauren Pyridins und der Platinchloridchlorwasserstoffsäure dar. Das Salz scheidet sich dann beim Abkühlen in langen, orangegelben Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren aus ziemlich stark salzsaurem Wasser umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 211—213° unter Aufschäumen.

Beim Veraschen des Salzes wird immer ein Teil des Platins flüchtig. Das scharf getrocknete Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit an.

7,768 mg	gaben	11,024 mg CO ₂	und	2,606 mg H ₂ O.
6,180 mg	„	8,479 mg CO ₂ ,	2,148 mg H ₂ O	und 1,510 mg Pt.
4,967 mg	„	6,878 mg CO ₂ ,	1,886 mg H ₂ O	„ 1,285 mg Pt.
7,281 mg	„	0,228 ccm N	bei 22,0°	und 750,6 mm.
6,088 mg	„	0,192 ccm N	bei 14,5°	„ 750,0 mm.

Ber. für (C ₁₂ H ₁₁ N) ₂ ·H ₂ PtCl ₆ :	C 88,5	H 8,2	Pt 26,1	N 8,7 %
Gefunden:	C 88,7	H 8,8 %		
„	C 87,4	H 8,9	Pt 24,4	N 8,6 „
„	C 87,8	H 4,8	Pt 24,9	N 8,7 „

11,658 mg gaben nach dem Abrauchen mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure 2,854 mg Platin = 24,5 % Pt.

Da das einfache Veraschen sowie auch das Abrauchen mit konz. Schwefelsäure stets zu niedrige Platinwerte lieferte, wog ich das Doppelsalz nach zweitägigem Trocknen im Vakuum über P₂O₅ rasch ab und durchfeuchtete es dann mit einigen Tropfen Schwefelammonium. Nach dem Abrauchen des überschüssigen Ammoniumsulfids auf dem Wasserbade verjagte ich auf einem Mikroluftbad vorsichtig das Pyridin und Ammonchlorid und glühte schließlich den Rückstand über freier Flamme. Nach der ersten Wägung glühte ich den Mikrotiegel in einem Rosetiegel als Schutz im Wasserstoffstrom, um etwa noch vorhandenes Sulfid zu reduzieren. Diese Vorsicht erwies sich indessen als überflüssig, da keine Gewichtsverminderung eintrat. Die auf diese Weise erhaltenen Platinwerte stimmen fast theoretisch.

25,444 mg gaben 6,621 mg Pt.

40,688 mg „ 10,558 mg Pt.

Berechnet: Pt 26,1 %

Gefunden: Pt 26,0; 26,0 %.

d) Das Golddoppelsalz, C₁₂H₁₁N(HAuCl₄), bildet sich, wenn man eine siedende Lösung des salzsauren Phenylpicolins versetzt mit einer heißen Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Es bildet goldgelbe Nadeln, löst sich in viel heißem, stark salzsaurem Wasser und kommt beim Abkühlen erst als Emulsion, dann aber krystallin heraus. Es löst sich leicht in heißem Alkohol und kaltem Aceton; bei 156° Sintern, 161 bis 163° klare Schmelze.

Das Gold ließ sich nicht durch einfaches Veraschen des Salzes bestimmen.

Um Gold und Chlor in einer Probe bestimmen zu können, wurde folgender Weg eingeschlagen. Man löst das Salz in Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung und versetzt mit heißem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung, und bringt diese wieder in Lösung. Dann versetzt man mit einer Lösung von 8 g Mohrschem Salz (chlorfrei) in 10 ccm 2/n-Schwefelsäure und 50 ccm Wasser. Das Gold scheidet sich dann als lehmbrauner Niederschlag ab, der sich allmählich zusammenballt. Man erhitzt dann noch 4 Stunden auf dem Wasserbade, läßt über Nacht stehen und filtriert das Gold ab, das nach dem Auswaschen mit heißem Wasser gegläht und gewogen wird.

Zur Chlorbestimmung erhitzt man das Filtrat auf dem Wasserbade, nachdem man mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt hat, und fällt das Chlor mit einem geringen Überschuß von Silbernitrat aus. Man läßt den Niederschlag einige Zeit absitzen, filtriert, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser und schließlich mit Methanol-Äther und trocknet bei 110°.

0,2096 g gaben 0,0812 g Au und 0,2351 g AgCl.

0,2135 g " 0,0829 g Au " 0,2400 g AgCl.

Ber. für $C_{11}H_{11}N.HAuCl_4$: Au 38,7 Cl 27,9%
 Gefunden: Au 38,7 Cl 27,8; Au 38,8 Cl 27,8%

Mitteilung aus der technol. Abteilung des Chemischen Universitäts-
laboratoriums zu Leipzig

Über das Willstätter-Lignin

Von B. Rasso¹⁾ und P. Zickmann²⁾

(Eingegangen am 1. Juni 1929)

380/109

Die Untersuchungen über das Lignin, die sich über nunmehr schon 7 Jahrzehnte erstrecken, sind trotz sehr zahlreicher Einzelbeobachtungen in bezug auf die fundamentalen Fragen, wie Einheitlichkeit und Klassenzugehörigkeit, durchaus widerspruchsvoll. Es schien uns daher erwünscht, neue Versuche zur Klärung dieser beiden wichtigen Grundlagen der Ligninforschung zu unternehmen. Da der Begriff Lignin ein ziemlich schwankender ist, müssen wir zuerst festlegen, was im folgenden darunter verstanden werden soll. Die zweifellos beste Definition, die in neuester Zeit immer mehr und mehr an Boden gewinnt, geht zurück auf die Hydrolyse des Holzes mittels höchst konzentrierter Salzsäure durch Willstätter²⁾, und wäre etwa folgendermaßen zu formulieren: „Lignin ist der in allen Lösungsmitteln unlösliche, nicht hydrolysierbare Bestandteil verholzter pflanzlicher Gewebe“. Hierbei ist zunächst offen gelassen, ob es sich um ein chemisches Individuum oder um einen Sammelbegriff handelt, sowie jede Festlegung auf eine bestimmte Konstitution vermieden, was bei einem so viel umstrittenen, noch ungenügend erforschten Naturprodukt notwendig erscheint. Es dient nur zur Verwirrung, wenn in neueren Arbeiten von „hydrolysierbarem“ Lignin gesprochen wird; in solchem Falle handelt es sich eben um einen anderen Stoff. In der ganzen älteren Literatur bis 1913 kann man überhaupt von

¹⁾ Vgl. die Inaug.-Diss. von Paul Zickmann. Leipzig 1922. Aus patentrechtlichen Gründen erfolgt die ausführliche Veröffentlichung der Arbeit erst jetzt.

²⁾ Willstätter u. Zechmeister, Ber. 46, 2401 (1913).

einem einheitlichen Begriff nicht sprechen; gereinigtes Holz, Ligninderivate oder Abbauprodukte, alles wird darunter verstanden. Aber auch andere vage Bezeichnungen wie „inkrustierende Materie“ u. a. finden sich nicht selten. Daß unter solchen Umständen die verschiedenen Forscher, die obendrein meist von technischen, agrikulturochemischen, botanischen und anderen Interessen geleitet waren, zu widersprechenden Resultaten gelangen mußten, ist selbstverständlich.

Überraschend dagegen ist es und nicht allein aus der Schwierigkeit der Materie zu erklären, wenn in neuerer Zeit mit Lignin, das in scheinbar der gleichen Weise gewonnen war, oft widersprechende Ergebnisse erzielt wurden. Die Erklärung für diese Tatsache, die auch in der Cellulosechemie eine große Rolle spielt, liegt darin, daß geringe, und daher nicht recht beachtete Abweichungen in der Vorbehandlung und Arbeitsweise Unterschiede verursachen, obwohl das bei so großen und komplizierten Molekülen nicht wundert. Aus diesem Grunde wird es jetzt für notwendig erachtet, nicht nur eine möglichst genaue Beschreibung der Arbeitsweise, nach der das Lignin aus dem Holz isoliert wurde, zu geben, sondern auch das Holz selbst zu analysieren, zumal es noch nicht genau bekannt ist, wieweit Lignine verschiedener Herkunft untereinander übereinstimmen. Dabei wird zweckmäßig das von Schwalbe¹⁾ vorgeschlagene Analysenschema benutzt, um zu vergleichbaren Werten zu kommen.

Anfangs diente meist unverändertes Holz als Ausgangsmaterial, später in der Hauptsache die sogenannte Ligninsulfosäure, die aus der Sulfitlauge, dem lästigen Nebenprodukt der Zellstoffgewinnung isoliert wurde. Die neuesten Untersuchungen gehen häufig von dem nach Willstätter isolierten Lignin aus. Schon früh hatte man erkannt, daß das Lignin ein von den Kohlehydraten des Holzes gänzlich verschiedenes Produkt darstellt, das den Charakter des Holzes ausmacht; man war aber allen Anstrengungen zum Trotz nicht zu gut charakterisierten Derivaten gelangt. Man erhielt entweder amorphe hochmolekulare Produkte, die ähnlich wie die Ligninsulfosäure kaum zu exakten Reaktionen zu verwenden waren, oder aber

¹⁾ Schwalbe, Z. f. angew. Chem. 32, 125 (1919).

die Produkte gänzlichen Abbaues, wie Oxalsäure und Kohlensäure. Besonders bemerkenswert war die häufige Feststellung sehr geringer Mengen aromatischer Körper, wie Vanillin, Protocatechusäure, Brenzkatechin u. a. Neuerdings gelang es sogar Klason¹⁾, sowie Hönig und Fuchs²⁾ 10 bzw. 15% Protocatechusäure durch Kalischmelze aus Ligninsulfosäuren herzustellen. Ähnliche Resultate zeitigte die Untersuchung der Ligninsäure, welche als nächstes Abbauprodukt des Lignins durch Einwirkung von schmelzenden Alkalien oder von wässerigem Alkali unter Druck auf Holz entsteht, und die wie Lignin ein typisches Kolloid darstellt.

Die Versuche mit dem unveränderten Lignin im Holze selbst führten einerseits zur Auffindung abspaltbarer Methoxyl- und Acetylgruppen, andererseits zu zahlreichen Farbreaktionen mit Aminen und Phenolen, auf Grund deren man auf die aromatische, besonders phenolische Natur des Lignins nach Analogie schließen zu können glaubte, ein Verfahren, das natürlich als recht zweifelhaft betrachtet werden muß. Weit weniger untersucht sind die charakteristischen Einwirkungsprodukte von Chlor und Brom auf Lignin, über die nur Cross und Bevan³⁾ einige beachtenswerte Feststellungen gemacht haben; allerdings haben sie zu ihren Experimenten die Jute als ligninhaltiges Ausgangsmaterial benutzt, während dies in fast allen anderen Fällen Holz war. Sie fanden in den gelben Chlorprodukten Chlorchinon und berichten, daß im übrigen eine Verbindung unbekannter Art mit Mairogallol oder Leukogallol⁴⁾ vorläge. Leider sind diese wichtigen Angaben ohne experimentelle Daten mitgeteilt.

Auf Grund dieser Ergebnisse verschiedener Forscher und einiger anderer Beobachtungen war man dazu gekommen, das Lignin als ein in der Hauptsache aromatisches Produkt zu betrachten. Zur Feststellung der Einheitlichkeit des Lignins waren kaum Untersuchungen gemacht worden; man nahm im allgemeinen an, daß es nicht einheitlich sei, da unter den

¹⁾ P. Klason, Arkiv for Kemi, Min. och Geol. 1919, 6, 15.

²⁾ Hönig u. Fuchs, Wien. Monatsh. 40, 341 (1919).

³⁾ Cross u. Bevan, On Cellulosis. S. 96, 185—197 (1903).

⁴⁾ Cross u. Bevan, Beadle, Ber. 26, 2520 (1893).

hochmolekularen Abbauprodukten öfter deutliche Verschiedenheiten wahrgenommen werden konnten.

In neuerer Zeit wurden nun mehrfach Feststellungen gemacht, welche mit jenen Schlußfolgerungen in offenbarem Widerspruch standen, und zwar auf Grund von Untersuchungen mit dem Lignin, das nach Willstätter durch Digerieren von Holzmehl mit kalter, hochkonzentrierter Salzsäure gewonnen worden war. Das hierzu verwendete Holz war vorher durch sorgfältiges Extrahieren mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol von Harzen befreit worden. Es wurde nun, namentlich von Jonas¹⁾ hervorgehoben, daß sich aus diesem Lignin keinerlei aromatische Körper, auch nach den verschiedensten Abbaumethoden, gewinnen ließen, und er betont deshalb mit Recht, daß die bisher festgestellten, meist geringen Mengen aromatischer Produkte auf Verunreinigungen, besonders durch Harze, zurückzuführen wären, ein Schluß, der in Anbetracht der bisher verwendeten technischen Ausgangsmaterialien durchaus nahe lag. Die von ihm festgestellten geringen Spuren von Pikrinsäure, die bei der Behandlung von Lignin mit konzentrierter Salpetersäure entstanden, führte er auf nicht entfernbare minimale Fremdbestandteile zurück. Ein weiteres wichtiges Argument gegen die vorherrschende Annahme, daß das Lignin zu den aromatischen Körpern gehöre, bildeten die Feststellungen von Sieber und Heuser²⁾, die nach den von Cross und Bevan angegebenen Chlorchinonen suchten, diese aber nicht auffinden konnten; dabei muß allerdings hervorgehoben werden, daß sie Nadelholzlignin verwendeten, während Cross und Bevan von Jute ausgingen. Auch die Frage der Einheitlichkeit des Lignins wird von Jonas wieder in Fluß gebracht dadurch, daß er ein einheitliches Chlorlignin feststellen konnte, allerdings ohne analytische Daten zu geben, im Gegensatz zu den Angaben Hägglands³⁾, welcher weder mittels Chlor noch Brom zu einheitlichen Produkten gelangte. Schließlich haben Willstätter und Kalb⁴⁾ aus Lignin durch Ein-

¹⁾ Jonas u. Kindermann, Z. f. angew. Chem. 34, 273 u. 289 (1921).

²⁾ Heuser u. Sieber, Z. f. angew. Chem. 28, 801 (1918).

³⁾ Häggland, Arkiv for Kemi. Min och Geol 7, 1—12 (1918).

⁴⁾ Ber. 55, 2637 (1922).

wirkung von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor unter Druck bei höherer Temperatur Gemische von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich hydroaromatischer Natur, gewonnen. Da sie aus Cellulose ganz ähnliche Substanzen gewinnen konnten, schließen sie auf eine analoge Natur der Ausgangsmaterialien.

Die großen Widersprüche auf diesem Gebiet sind einmal verursacht durch das Fehlen der wichtigsten Kriterien für die Reinheit und Einheitlichkeit der Substanzen, da es sich um amorphe, nur kolloidal lösliche Körper handelt, dann aber auch durch das ganz merkwürdige Verhalten des Lignins und seiner Derivate bei den üblichen Reaktionen zur Ermittlung der Stammsubstanz; denn es erfolgt dabei entweder überhaupt keine Reaktion, oder nach Verschärfung der Bedingungen sehr leicht völlige Zerstörung und Verharzung.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war, neues Material für die Erkenntnis der Konstitution des Lignins zu bringen. Zu dem Zweck bemühten wir uns zunächst, das Lignin möglichst unverändert, am besten rein physikalisch aus dem Holz heraus zu lösen, sodann stellten wir Untersuchungen über die Einheitlichkeit des Lignins an und schließlich versuchten wir erneut Derivate und Abbauprodukte zu gewinnen, aus denen man Schlüsse auf die Konstitution ziehen könnte. Das als Rohmaterial dienende Fichtenholzmehl wurde nach dem von Schwalbe vorgeschlagenen Analysenschema untersucht. Dann wurden Versuche zur Ermittlung der besten Methode der Isolierung des Lignins angestellt. Dazu wurde natürlich nur sorgfältig durch Extraktion mit Benzol-Alkoholgemisch von Harzen und anderem gereinigtes Holz verwendet. Es galt nun die Methode zur Gewinnung des Lignins herauszusuchen, welche einerseits quantitativ alles Lignin erfaßt, damit die Gewähr gegeben war, daß es sich um den ganzen Ligninkomplex, nicht etwa um einen eventuell leichter abspaltbaren Teil davon handelte, andererseits sollte auch möglichst nur die reine Lignin-substanz gewonnen werden, frei von den anderen Holzbestandteilen und vor allem frei von Fremdstoffen, die aus dem Reaktionsgemisch in chemische Bindung mit dem Lignin getreten sein könnten. Die Sichtung der umfangreichen Literatur über Lignin von diesem Gesichtspunkt aus ließ zwei

scharf getrennte Gruppen der Methoden zur Isolierung des Lignins erkennen. Die — auch historisch — erste und technisch wichtigste Gruppe beruht auf der Überführung des Lignins in lösliche Derivate, während die übrigen Teile des Zellgewebes ungelöst zurückbleiben. Sämtliche hierher gehörige Arten der Lignindarstellung wurden einer kritischen Prüfung unterzogen; in Betracht kamen die Behandlung des Holzes mit folgenden Reagentien:

1. Chlorgas feucht,
2. Bromwasser,
3. Chlordioxyd,
4. Natriumhypochlorit,
5. Kaliumchlorat-Salpetersäuregemisch,
6. Salpetersäure verschiedener Konzentration,
7. nitrose Gase,
8. ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd,
9. Kaliumpermanganat, bes. in saurer Lösung,
10. Phenol, Phenoläther, Phenolnatrium,
11. Anilin,
12. Calciumbisulfit- und Schwefligesäurelösung unter Druck,
13. Natronlauge unter Druck und schmelzende Alkalien,
14. Acetylchlorid.

Von allen diesen Methoden entsprach jedoch keine den oben aufgestellten Anforderungen, wie sich z. T. schon aus der Literatur, z. T. aus eigenen Versuchen ergab, denn es trat entweder weitgehender Abbau, ja gänzliche Zerstörung ein, oder es entstanden Verbindungen mit dem Lösungsmittel, aus denen das Lignin nicht unverändert zu regenerieren war.

Die zweite Gruppe der Verfahren zur Isolierung des Lignins beruht auf seiner großen Beständigkeit gegen Hydrolyse, während die übrigen Holzbestandteile, die Kohlenhydrate, dadurch leicht zu wasserlöslichen Zuckerarten abgebaut werden. Hier kommen im wesentlichen drei Methoden in Frage, und zwar Behandlung des Holzes mit:

1. 72prozent. Schwefelsäure,
2. 1prozent. Salzsäure unter Druck,
3. 43prozent. Salzsäure oder mit Chlorwasserstoffgas.

Mit 72prozent. Schwefelsäure läßt sich zwar recht bequem arbeiten, aber die Methode ist nicht geeignet zur Gewinnung eines präparativ brauchbaren Lignins, da dieses hierbei als

schwarzbraunes Pulver erhalten wird, das fast 3% festgebundenen Schwefel enthält, also fast die Hälfte des in der Ligninsulfosäure enthaltenen Schwefels, d. i. der Ligninverbindung mit dem höchsten Schwefelgehalt. Außerdem stellte sich beim Arbeiten mit größeren Mengen der Übelstand heraus, daß kleine Klümpchen unangegriffener Holzsubstanz auch noch nach eintägiger Dauer der Hydrolyse zu finden waren.

Das nach König mittels 1prozent. Salzsäure durch 7stündiges Erhitzen im Autoklaven bei 6 Atmosphären Druck isolierte Lignin war von schwarzbrauner Farbe und als weitgehend verändertes Produkt ebenfalls nicht als Ausgangsmaterial geeignet.

Als bestes Verfahren erwies sich schließlich die Behandlung des Holzes mit hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte nach Willstätter; so wurde denn auch alles für die folgenden Untersuchungen benutzte Lignin hergestellt. Das Verfahren ist zweifellos nicht nur das für quantitative Bestimmungen geeignetste, sondern liefert auch in präparativer Hinsicht ein Produkt, das den oben gestellten Anforderungen am nächsten kommt. Vollkommen unverändert ist freilich auch dieses Produkt nicht, denn es hat die Acetylgruppen und ein Teil der Methoxylgruppen verloren; aber die milden Reaktionsbedingungen lassen es im übrigen unverändert, wenn man von dem durch Auswaschen nicht entfernbaren Chlorgehalt von 1,9% absieht. Vor allem ist es völlig frei von anderen Holzbestandteilen und das reinste nach bekannten Methoden herstellbare Lignin.

Wegen der fundamentalen Bedeutung, die das Ausgangsmaterial gerade für diese Untersuchungen hatte, wurden, obwohl von vornherein wenig Erfolg versprechend, einige Versuche unternommen, das Lignin durch neutrale organische Lösungsmittel völlig unverändert aus dem Holz zu lösen. Hierzu wurden Benzol, Naphthalin, Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin und Cyclohexanol verwendet. Weder durch tagelanges Erhitzen am Rückflußkühler, noch durch Druck-erhitzung im Bombenrohr konnte das Lignin in Lösung gebracht werden. Nur mittels Tetrahydronaphthalin gelang es, geringe Mengen zu lösen; sie konnten aber wegen der wenig erquicklichen Eigenschaften des schwarzbraunen Produktes sowie wegen der präparativen Schwierigkeiten nicht als Aus-

gangsmaterial verwendet werden. Durch diese Versuche werden weitere Belege erbracht für die Anschauung, daß das Lignin unter gewöhnlichen Bindungen als physikalisch unlöslich zu bezeichnen ist, und weiterhin, daß eine chemische Bindung zwischen Lignin und Cellulose nicht vorliegt; denn sonst dürfte auch nach tagelangem Erhitzen mit neutralen Lösungsmitteln keine Spur Lignin in Lösung gehen.

Die Isolierung des Lignins mittels hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter wurde ursprünglich so ausgeführt, daß das Holz einen Tag lang mit der Salzsäure in Berührung gelassen wurde, da es auf völlige Verzuckerung der Cellulose abgesehen war und diese erst nach einem Tage vollendet ist. Neuerdings ist nun von Hägglund¹⁾ vorgeschlagen worden, die Verzuckerung zum Zwecke der Lignindarstellung auf 15 Minuten abzukürzen. Als Begründung wurde angegeben, daß bei längerem Stehen des Lignins mit der konzentrierten Salzsäure Verharzung eintrete, was aus ihrer Schwärzung geschlossen wurde. Da wir eine Verharzung unter solchen Bedingungen für wenig wahrscheinlich hielten und weiterhin kaum die Gewähr vorhanden war, daß durch so kurze Einwirkung der Salzsäure die Kohlenhydrate genügend wasserlöslich würden, stellten wir vergleichende Versuche hierüber an. Diese ergaben, daß die Produkte, die durch eintägige Hydrolyse gewonnen waren und ursprünglich schwarz aussahen, nach Auswaschen mit kaltem und heißem Wasser ganz das Aussehen der hellbraunen, durch viertelstündige Hydrolyse gewonnenen Produkte zeigten; auch im chemischen Verhalten der beiden Produkte war kein Unterschied festzustellen. Da jedoch das durch kürzere Hydrolyse gewonnene Lignin bei der Destillation mit 12prozent Salzsäure Furfurol lieferte, also pentosanhaltig war, während das durch längere Hydrolyse gewonnene sich als pentosanfrei erwies, wurde für die Darstellung des Lignins die letztere Methode gewählt. Nachdem nun bewiesen war, daß die bei diesem Verfahren der Ligninisolierung auftretende Schwarzfärbung nicht durch Verharzung des Lignins hervorgerufen wird, wie bisher allgemein angenommen wurde, mußte nach einer anderen Erklärung hierfür gesucht werden.

¹⁾ Hägglund, a. a. O.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Ligninproben mehrmals nacheinander in konzentrierter Salzsäure suspendiert und jedesmal mit kaltem und heißem Wasser ausgewaschen. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Schwarzfärbung durch die konzentrierte Salzsäure hervorgerufen wurde, während nach dem Auswaschen die hellbraune Farbe wieder auftrat, ohne daß irgendeine Veränderung mit dem Lignin vorging. Ganz offenbar handelt es sich in diesem Falle um eine Oxoniumsalzbildung, da das Material frei von Stickstoff ist, abgesehen von 0,1%, die aus den nicht entfernbaren Proteinsubstanzen stammen. Das Oxoniumsalz wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes momentan zerlegt. Zwar ließe sich, streng genommen, aus dieser Tatsache nur folgern, daß das Lignin sauerstoffhaltig ist, da wir seit den Untersuchungen von Baeyer und Villiger wissen, daß Sauerstoff in jeder Bindungsform basische Eigenschaften zeigen kann. In Anbetracht der außerordentlich großen Verbreitung der Pyronkörper in der Pflanzenwelt und der großen Leichtigkeit, mit der sich die Reaktion vollzieht, liegt aber der Schluß nahe, daß auch in diesem Fall ein Pyronring vorliegt; dafür spricht auch noch die Ähnlichkeit mit den Gerbstoffen der Katechinreihe, auf die später noch zurückzukommen ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure ist eine analoge, wenn auch durch Nebenreaktionen etwas verdeckte Reaktion zu beobachten. Damit wäre die Erklärung für die altbekannte Ligninreaktion, Schwärzung mit konzentrierter Schwefelsäure, gefunden.

Die Untersuchung des mittels konzentrierter Salzsäure gewonnenen Lignins unter dem Mikroskop zeigte, daß das hellbraune Pulver noch die Struktur des unveränderten Holzes hat; nur die Markstrahlen treten etwas stärker hervor. Durch Behandlung mit Natriumhydrosulfitlösung in der Wärme konnte die gelblichweiße Farbe des Holzes regeneriert werden, ohne daß eine Veränderung der Zusammensetzung des Lignins nachweisbar war. Die Elementaranalyse dieses Produktes ergab außer 0,6% Asche und 0,1% Stickstoff, auf wasser- und aschefreie Substanz bezogen, 5,40% H und 64,20% C. Bei der Einwirkung der zum Lösen des Lignins aus dem Holz verwendeten Reagenzien auf das isolierte Lignin, zeigten sich im allgemeinen die gleichen Verhältnisse, nur die Reaktionsfähig-

keit war etwas geringer, denn es trat entweder langsamere oder unvollständige Reaktion ein.

Die zahlreichen Farbreaktionen auf Holz und Lignin wurden vergleichsweise untersucht, da sie — bisweilen sehr gewagt — zu Schlüssen auf die Konstitution des Lignins benutzt worden sind. Ein Teil der in Vorschlag gebrachten Stoffe reagierte mit den zufälligen Holzbestandteilen und überhaupt nicht mit Lignin, wie sich bei Verwendung von extrahiertem Holz zeigte, während ein anderer Teil wahrscheinlich mit leicht der Veränderung unterliegenden Gruppen des Lignins reagiert, da mit dem isolierten Lignin keine oder nur spurenweise Färbung festzustellen war. Das unveränderte Holzmehl ergab mit den organischen Reagenzien — Aminen und Phenolen — in stark saurer Lösung die folgenden bekannten Färbungen:

Phenol	} grüne Farbtöne	Hydrochinon	} rote Farbtöne	
Brenzcatechin		Resorcin		
Guajacol		Phloroglucin		
Pyrogallol		Orcin		
Kresol				
Thymol				
Naphthol				
Anisol				
Anethol				
Pyrrol	} rote Farbtöne	Anilin	} gelbe Farbtöne	
Carbazol		Sulfanilsäure		
Indol		Metaphenylendiamin		
Methylindol		Tetramethyl-p-phenyl- lendiamin		
Lepidin		Hydrazin		
Paranitroanilin		Phenylhydrazin		
Dimethyl-p-phenylen- diamin		Piperidin		
	Thiophen	grün		
	Coniin	blau		

Das isolierte Lignin dagegen reagierte mit den meisten dieser Substanzen nicht, und wenn überhaupt, dann doch nur sehr schwach. Als spezifische Ligninreagenzien sind sie also keinesfalls zu bezeichnen, wenngleich das von einzelnen Forschern noch behauptet wird. Ganz allgemein wohnt derartigen Farbreaktionen nur ein bedingter Wert inne. Charakteristisch

sind dagegen die Reaktionen des Lignins mit einigen anorganischen Substanzen, wie deren Auftreten sowohl mit Holz als auch mit isoliertem Lignin zeigte. Sie wurden nach ihrer Wirkung in drei Gruppen geteilt:

1. Schwarzfärbung mit konzentrierten Mineralsäuren, wozu auch die altbekannte Klasonsche Reaktion zählt; sie beruht auf Salzbildung, wie oben ausgeführt wurde. Mit Holz treten zuerst grüne, unbeständige Zwischenfarben auf.

2. Gelbfärbung mit Chlor; auf der Bildung von Chlorlignin beruhend, das mit rotbrauner Farbe in Alkalien, Ammoniak, Natriumsulfit und Alkohol löslich ist. Hierzu gehören die bekannten Reaktionen von Cross und Bevan, sowie von Mäule.

3. Blaufärbung mit Ferriferricyanid, durch die leichte Oxydierbarkeit des Lignins erklärlich.

Die mit verschiedenen Agenzien ausgeführten Versuche, das Lignin zu reduzieren, hatten keinen Erfolg; die erhaltenen Produkte zeigten dieselbe Elementarzusammensetzung und dasselbe Verhalten wie das Ausgangsmaterial. Bestätigt wurden diese Feststellungen durch entsprechende Versuche Königs¹⁾, der nach achttägiger katalytischer Hydrierung nur eine ganz geringe Wasserstoffaufnahme feststellen konnte. Daraus geht hervor, daß es sich um einen im wesentlichen gesättigten Körper handelt, nicht, wie u. a. auch Schwalbe²⁾ wegen der großen Reaktionsfähigkeit gegenüber Chlor annimmt, um einen ungesättigten.

Die unter verschiedenen Bedingungen, besonders mit Kaliumpermanganat, durchgeführten Oxydationsversuche führten meist zu völliger Verbrennung oder zur Bildung von Oxalsäure. Zwischenprodukte zu isolieren, gelang auf keine Weise; nur in einem Falle konnte ein farbloser, flockiger Körper in Spuren festgestellt werden, der wegen seiner zu geringen Menge nicht untersucht wurde. Die Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure führte zur Bildung von etwa 1% Pikrinsäure, wie auch schon Jonas feststellte. Größere Ausbeuten zu erzielen, gelang trotz vieler Versuche nicht; bestenfalls konnten etwa 80% Oxalsäure

¹⁾ König, Cellulosechemie 1921, Nr. 8, 9.

²⁾ Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1910, S. 447.

gewonnen werden. Auch hier zeigte sich das eigenartige Verhalten des Lignins, entweder nicht oder unter völliger Zerstörung zu reagieren.

Über die Produkte der Einwirkung der Halogene auf Lignin liegen außer den Untersuchungen von Cross und Bevan, die Jute als Ausgangsmaterial verwendeten, nur einige kurze Notizen vor. Die Tatsache, daß auf diesem Wege lösliche Produkte erhalten werden, sowie die Angaben von Cross und Bevan über die Gewinnung von sublimierbaren Chlorchinonen berechtigten zu der Hoffnung, auf diesem Wege zu weiteren, für die Ermittlung der Konstitution des Lignins verwendbaren Ergebnissen zu gelangen. Zunächst wurde die Einwirkung von Chlorgas auf Willstätter-Lignin unter systematischer Änderung der Reaktionsbedingungen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß unter genauer Einhaltung der Bedingungen immer das gleiche Endprodukt erhalten wird; entgegen den Angaben Hägglands¹⁾, der stets Körper mit verschiedenem Chlorgehalt gefunden hat. Die höchste Chloraufnahme betrug unter den von uns erprobten Bedingungen 38,22% Cl. Eigenartig ist dabei, daß Zwischenprodukte mit geringerem Chlorgehalt auch einheitlich sein können, wie durch fraktionierte Fällung eines Produktes mit 32,80% Cl bewiesen werden konnte. Auf Grund dieser Untersuchungen wurde also die ohne experimentelle Daten wiedergegebene Notiz von Jonas, daß man unter geeigneten Bedingungen ein einheitliches Chlorprodukt erhalte, bestätigt und erweitert. Wenn man dazu noch bedenkt, daß diese Produkte sich in jeder Beziehung einheitlich verhalten und in quantitativer Ausbente erhalten werden, liegt es nahe, anzunehmen, daß auch im Lignin selbst ein einheitlicher Körper vorliegt. Dagegen spricht nur der Umstand, daß von Klason zwei verschiedene Ligninsulfosäuren erhalten wurden. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich aber hier um verschiedene Abbaustufen desselben Produktes, denn es ist fast selbstverständlich, daß ein so komplizierter Körper wie das Lignin unter den Bedingungen des technischen Holzaufschlusses kein einheitliches Produkt liefert. Auch der mangelhafte Sprachgebrauch scheint mit zu der ziem-

¹⁾ Hägglund, a. a. O.

lich allgemein verbreiteten Anschauung geführt zu haben, unter Lignin sei ein undefinierbares Gemisch unbekannter Körper zu verstehen. Lignin, inkrustierende Materie u. ff. hieß eben alles, was bei der Cellulosegewinnung an unbrauchbaren Bestandteilen des Holzes in Lösung ging. Daß das eigentliche Lignin nur einen, wenn auch den Hauptbestandteil dieses Gemisches bildete, war man geneigt zu übersehen, da ja das ganze Interesse der Cellulose galt.

Weiterhin ergaben die Versuche, daß die Löslichkeit der Chlorligninverbindungen nicht eine unmittelbare Folge ihres Chlorgehaltes ist, sondern daß diese durch die bei der Chlorierung in geringem Maße auftretende Oxydation verursacht wird. Die an die Löslichkeit dieser, wie auch anderer von uns untersuchten Halogenligninderivate geknüpfte Hoffnung, sie mit Hilfe der üblichen Identifizierungsreaktionen näher charakterisieren zu können, erfüllten sich nicht. Es handelte sich in allen Fällen nicht um echte Lösungen, wie nach den Angaben in der Literatur erwartet wurde, sondern um kolloidale Lösungen. Mit geringen Mengen Lösungsmittel ergaben diese Produkte die für Kolloide typischen Quellungs- und Gelatinierungserscheinungen, nach weiterem Zusatz von Lösungsmitteln gingen sie in klare, dem Augenscheine nach echte Lösungen über. Exakte Reaktionen waren mit diesen Lösungen aber nicht zu erzielen; bei dem Versuche, Metallverbindungen herzustellen, trat meist Ausflockung ein, oder es bildeten sich voluminöse Massen, die nicht ohne Zersetzung gereinigt werden konnten, oder die Produkte erwiesen sich nur als Gemenge der Komponenten. Aber selbst wenn es gelungen wäre, mit diesen Lösungen exakt scheinende Reaktionen auszuführen, hätte dem keine größere Bedeutung beigelegt werden können, denn in bezug auf die Reaktionsfähigkeit der Kolloide herrscht ja überhaupt noch große Unsicherheit.

Die Versuche, aus den Einwirkungsprodukten von Chlorgas auf Lignin Chlorchinon zu erhalten, blieben erfolglos. Der Umstand, daß Cross und Bevan aus Jute auf diese Weise Chlorchinon erhalten haben, führte dazu, die Reaktionsbedingungen zu verschärfen, um das im Holz wahrscheinlich höher molekular vorliegende Lignin bis zu sublimierbaren Chlorchinonen abzubauen. In der Tat konnte durch Erhitzen

von Lignin mit Königswasser, das nicht etwa nitrierend wirkt, eine geringe Menge von sublimierbarem Chlorchinon erhalten werden. Es gelang aber trotz systematischer Änderung der Reaktionsbedingungen nicht, eine größere Ausbeute davon zu erreichen, sie blieb stets unter 1%. Im übrigen waren die Produkte den bei Zimmertemperatur erhaltenen sehr ähnlich, nur ihre Löslichkeit war, entsprechend der stärkeren Oxydation, größer. Der Chlorgehalt betrug 36,26% und nahm selbst bei tagelangem Erhitzen nicht zu; mit verlängerter Reaktionsdauer wurde nur ein immer größerer Teil zu CO₂ abgebaut, ohne daß neue Zwischenprodukte hätten isoliert werden können. Um vielleicht doch zu größeren Ausbeuten zu gelangen, wurden die üblichen Methoden zur Darstellung der Chlorchinone aus Harzen angewendet. Überraschenderweise konnten auf diese Weise nicht einmal Spuren von Chlorchinon isoliert werden. Dies scheint auf zu starke Oxydationswirkung zurückzuführen zu sein, denn die Hauptmenge des Lignins wurde völlig verbrannt, während geringe Mengen hellgelber Produkte mit stets wechselndem Chlorgehalt zurückblieben. Auf Grund unserer zahlreichen Untersuchungen scheint es, als ob überhaupt auf diesem Wege keine größere Ausbeute an Chlorchinonen zu erhalten wäre. Das als pflanzliche Gerüstsubstanz dienende Lignin scheint ein so festgefügtes Molekül zu sein, daß etwa gebildete Chlorchinone ebenso schnell zerstört werden, wie das Ausgangsmaterial. Cross und Bevan haben anscheinend auch keine größeren Ausbeuten an Chlorchinonen erhalten, obwohl es natürlich denkbar ist, daß sich Jutelignin leichter zu Chlorchinonen abbauen läßt. Auch die von Cross und Bevan erwähnten Produkte, Leukogallol und Mairogallol, konnten beim Verarbeiten von Fichtenholzlignin nicht gefunden werden.

Es gelang uns ferner auch nicht, durch Bromierung des Lignins zu Bromchinonen zu kommen. Die Einwirkung von Brom in der Kälte und im Dunkeln führte, entgegen den Angaben Hägglands, immer zu demselben Produkt mit 30,60% Brom, allerdings nur unter genauer Beachtung der Empfindlichkeit des Produktes gegen Wasser. Die hierbei entwickelte Menge Bromwasserstoff war äquivalent dem eingetretenen Brom. Daraus geht hervor, daß es sich um Substitution, nicht um Anlagerung an Doppelbindungen handelt, wie vielfach, unter

anderen auch von Schwalbe¹⁾, angenommen wurde. Beiläufig sei darauf hingewiesen, daß sich auf die beiden, eben angeführten quantitativen Reaktionen Methoden zur indirekten Bestimmung des Lignins aufbauen lassen.

Sulfurierungs- und Nitrierungsversuche führten nicht zu Resultaten, die sich in einfacher Weise deuten lassen. Schon in der Kälte trat mit konzentrierter Schwefelsäure starke Verkohlung ein. Mit 72 Prozent Schwefelsäure war die Verkohlung geringer und der Schwefelgehalt des Produktes betrug bis zu 3%, dabei ist es jedoch ungewiß, ob es sich wirklich um Sulfurierung handelt, oder um anders gebundenen Schwefel. Auch Nitrokörper ließen sich nicht einwandfrei nachweisen.

Erfolgreicher verlief die trockene Destillation des Willstätter-Lignins im Vakuum, denn dabei wurden außer geringen Mengen von Essigsäure, Ameisensäure, Formaldehyd und Methylalkohol, die wenig Aufschluß über die Konstitution des Ligninmoleküls zu geben vermögen, über 9% Teer, nur aus Phenolen bestehend, gewonnen. Bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck war früher eine noch etwas höhere Ausbeute an Phenolen erzielt worden, und es wurde angenommen, daß die Phenole erst durch pyrogene Reaktion entstanden seien. Durch unsere Versuche wird aber bewiesen, daß nur ein geringer Teil der Phenole sekundären Ursprungs sein kann; die Hauptmasse ist im Lignin präformiert, denn bei der Erhitzung im Vakuum auf 360° dürfte eine sekundäre Bildung von Phenolen nur in äußerst geringem Maße eintreten. Unter den Phenolen konnte Eugenol mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden, sonst lag typisches Holzteerkreosot vor, also Guajacol, Kreosol und Homologe. Dadurch ist der exakte Beweis für die von vielen Forschern vertretene, von anderen wieder bekämpfte Ansicht erbracht, daß höhere Phenole am Aufbau des Lignins beteiligt sind.

Nach diesen Feststellungen konnte angenommen werden, daß auch durch Kalischmelze größere Mengen von phenolartigen Produkten gewonnen werden müßten, trotzdem die von verschiedenen Forschern mit demselben Ausgangsmaterial vorgenommenen Versuche zu negativen Resultaten geführt hatten.

¹⁾ Schwalbe, a. a. O.

Auch unsere Versuche verliefen zunächst erfolglos, aber durch systematische Änderung der Reaktionsbedingungen gelang es schließlich, bis zu 8% Protocatechusäure zu gewinnen. Die Ausbeute konnte nicht weiter erhöht werden, trotzdem aus den Rückständen der unter möglichst milden Bedingungen durchgeführten Kalischmelze durch erneutes Schmelzen mit Kali noch nahezu dieselbe Menge Protocatechusäure isoliert werden konnte. Es muß also ein Gleichgewicht bestehen, das bedingt ist durch die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der entstehenden Abbauprodukte. Das ließe sich etwa folgendermaßen schematisch darstellen:

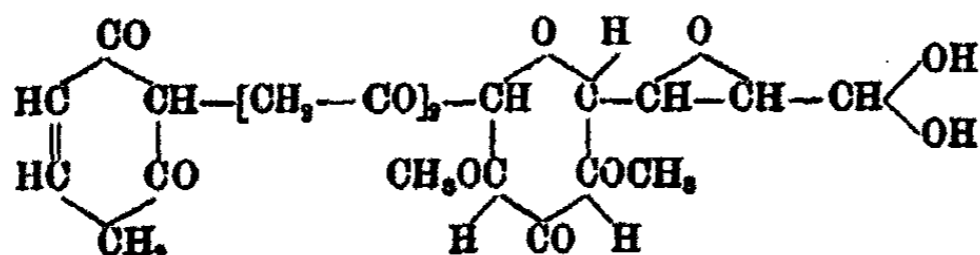
Unter 200°	200—250°	Über 300°
Lignin und Lignin- säure	Wasserlösliche: Gerbsäure, Protocatechusäure, CO ₂ , Oxalsäure	CO ₂
Dauer der Schmelze		

Auch hier zeigt sich die bei allen Abbauversuchen mit Lignin zu beobachtende Erscheinung, daß zur Aufspaltung dieser überaus widerstandsfähigen Gerüstsubstanz so energische Mittel angewendet werden müssen, daß dadurch die Spaltprodukte wieder zerstört werden. Von der Erwägung ausgehend, daß durch Zusatz von Reduktionsmitteln zur Kalischmelze ihre oxydierende Wirkung herabgesetzt, und dadurch die gegen Oxydation in alkalischer Lösung besonders empfindlichen höheren Phenole vor Zersetzung geschützt werden würden, wurden dann die Schmelzen unter Zusatz von Zinkstaub ausgeführt. Der erwartete Erfolg, Erhöhung der Ausbeute an Protocatechusäure trat ein; es konnten im besten Falle bis zu 15% krystalline Protocatechusäure gewonnen werden. Dadurch ist ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß aus reinem Lignin aromatische Abbauprodukte in größerer Menge gewonnen werden können. Daß das Lignin aus technischer Sulfitlauge ohne Zusatz von Reduktionsmitteln höhere Ausbeuten lieferte, während das nach Willstätter mittels konzentrierter Salzsäure isolierte Lignin keine oder nur geringe Mengen an Protocatechusäure ergab, ist vermutlich so zu erklären, daß das Lignin durch den Eintritt einer Sulfo-Gruppe beständiger gegen Oxydation geworden ist, wie ja auch

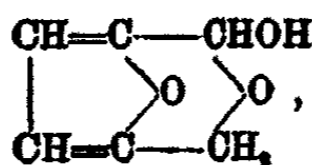
die Chlorlignine beständiger gegen Oxydation sind, als das Lignin selbst. Vielleicht haben auch aromatische Verunreinigungen der technischen Produkte die Ausbeute erhöht.¹⁾

Durch diese Untersuchungen ist nun einwandfrei bewiesen, daß das Lignin zu den aromatischen Körpern zu rechnen ist und in den Handbüchern der Chemie nicht mehr im Zusammenhang mit der Cellulose abgehandelt werden sollte, mit der es nur vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus zusammengehört.

Unter den verschiedenen bisher aufgestellten Formeln für das Lignin muß zunächst die von Cross und Bevan²⁾ vorgeschlagene Formel



als unzutreffend bezeichnet werden, da sie den festgestellten Tatsachen nicht entspricht. Ganz außer Diskussion stehend ist die von Green³⁾ aufgestellte Formel



die rein spekulativ aus der Celluloseformel abgeleitet ist. Die Annahmen von Jonas⁴⁾, daß ein Furanring, sowie die von Markusson⁵⁾, daß ein Difuranring

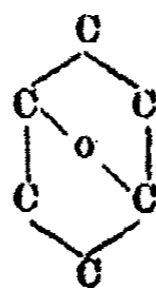
¹⁾ Diese Versuche wurden bereits im Sommer 1922 abgeschlossen und über ihre Ergebnisse von mir gelegentlich der Hundertjahrfeier Deutscher Naturforscher und Ärzte in der Abteilung 5a (angewandte und technische Chemie) im September 1922 kurz berichtet. Inzwischen hat auch E. Heuser u. A. Winsvold [Ber. 56, 902 (1923); Cell. chemie 4, 49, 62 (1923)] gefunden, daß die Ausbeute an Protocatechusäure bei der Kalischmelze des Lignins durch die Gegenwart eines reduzierenden Mediums verbessert werden kann; er arbeitet in einer Wasserstoffatmosphäre. Rassow.

²⁾ Cross u. Bevan, Chem. Zentralbl. 1913, II, 246.

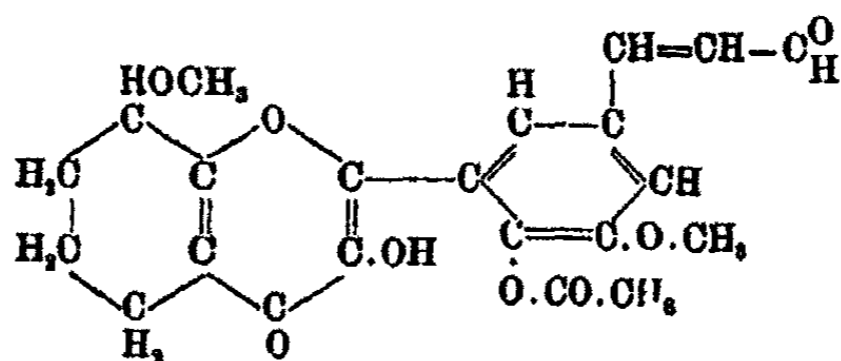
³⁾ Green, Z. f. Farben und Textilchemie 3, 6 u. 97 (1904).

⁴⁾ Jonas, a. a. O.

⁵⁾ Markusson, Z. f. angew. Chem. 34, 437 (1921).



den Grundkörper des Lignins bilden sollte, können ebenfalls die Beobachtungen nicht erklären. Grundsätzliche Ablehnung der Aufstellung einer hypothetischen Ligninformel aus Mangel an exakten Tatsachen, wie sie von verschiedenen Forschern vertreten wird, ist nach dem jetzigen Stand der Forschung nicht mehr zu rechtfertigen. Am besten den Tatsachen entsprechend ist, wenig variiert, die von Klason¹⁾ für das sogenannte (α)-Lignin aufgestellte Formel:



Die übrigen von Klason vorgeschlagenen Formeln entsprechen den Tatsachen nicht, denn so konstituierte Stoffe müßten viel höhere Ausbeuten an Phenol liefern, als wirklich erhalten werden. Jene Formel muß übrigens, wenn man exakt sein will, in Klammer gesetzt und mit dem Faktor x versehen werden, denn es handelt sich zweifellos beim Willstätter-Lignin um einen polymeren Körper; das geht aus seiner Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit hervor. Die Tatsache, daß der Chlorgehalt der Chlorierungsprodukte nicht sprungweise, sondern kontinuierlich zunimmt und daß die Abbauprodukte nur kolloid löslich sind, bilden weitere Hinweise in dieser Richtung. Für eine theoretische Erklärung der Bildung des hochmolekularen Körpers Lignin aus dem hypothetischen monomolekularen Körper, wie ihn die der Übersichtlichkeit halber gebrauchte einfache Formel darstellt, bestehen verschiedene Möglichkeiten. Wenn es überhaupt erlaubt ist, die allgemein be-

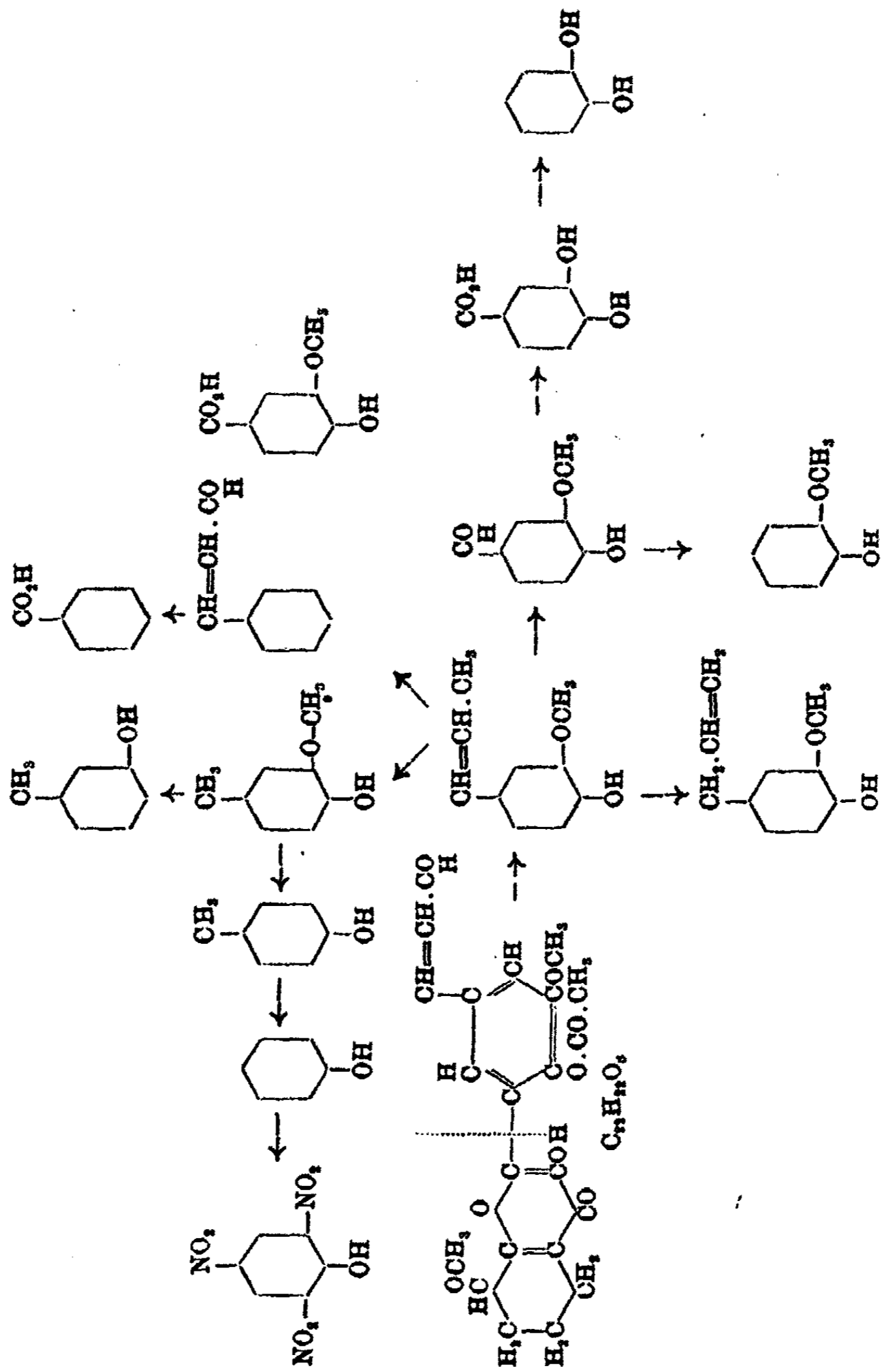
¹⁾ Klason, Ber. 55, 448 (1922).

kannten Reaktionen der krystallinen Körper auf diese hochmolekularen Naturprodukte einfach zu übertragen, möchte man beim Lignin eher eine Kondensation als eine Polymerisation annehmen, da der Molekülkomplex der Aufspaltung die größten Widerstände bietet. Die Molekulargröße des Willstätter-Lignins ist, wie man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, sehr hoch. Molekulargewichtsbestimmungen von Ligninderivaten sind bisher nur nach der Gefrier- und Siedepunktmethode ausgeführt worden und daher wertlos, denn die aus solchen Produkten kaum restlos zu entfernenden Verunreinigungen durch Elektrolyte führen schon größere Differenzen herbei als die kolloidal gelösten Substanzen überhaupt hervorzubringen vermögen. Wir haben keine Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, weil die zur Ausführung der allein brauchbare Werte liefernden osmotischen Methode nötigen Instrumente nicht zur Verfügung standen.

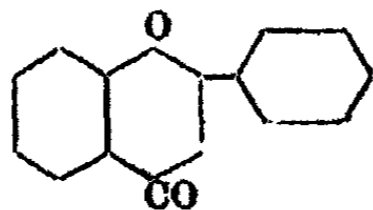
In einer kurzen Diskussion der einzelnen Teile der Klason'schen Formel seien noch einmal die wichtigsten Gründe für deren Annahme dargelegt. Für den hydroaromatischen Ring spricht allgemein das Verhalten des Lignins als einer gesättigten Substanz, ferner die — von Klason jedoch anders gedeutete — Sulfurierung durch Bisulfit, ähnlich wie beim Cyclohexan, und vor allem die verhältnismäßig geringe Ausbeute an Benzolderivaten, die bei Annahme zweier normaler Benzolringe im Molekül ganz bedeutend höher sein müßte. Der Pyronring dokumentiert sich durch Bildung von Oxoniumsalzen und durch die Aufspaltung zu Aceton und Essigsäure. Der Benzolring endlich wird durch eine systematische Zusammenstellung der großen Anzahl aller bisher gefundenen aromatischen Spaltprodukte einwandfrei bewiesen.

Auf die durch Hydrolyse abspaltbaren Acetyl-, Formyl- und Methoxylgruppen ist in diesen Untersuchungen nicht eingegangen worden, weil darüber schon genügende Angaben vorliegen. Die Stellung der Seitenketten kann für den letzten Teil der Formel als bewiesen gelten, sonst ist sie noch hypothetisch.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit bestehen also kurz zusammengefaßt darin, daß exakte Beweise für die aromatische Natur des Lignins erbracht werden konnten, und weiterhin



wahrscheinlich gemacht wurde, daß es dem in der Pflanzenwelt sehr verbreiteten Typ



wie schon Klason annahm, angehört. Hierzu gehören bekanntlich die zahlreichen Anthocyanidine, die Anthoxanthidine und die Gerbsäuren der Katechingruppe, mit denen es am nächsten verwandt zu sein scheint. Zum Schluß sei noch auf die fundamentale Bedeutung des Lignins für die organische Chemie hinzuweisen, denn nicht nur im Eisessig, Methylalkohol, Formaldehyd und Aceton haben wir in großen Massen gewonnene Spaltprodukte des Lignins vor uns, sondern es ist auch, so ungewöhnlich es klingen mag, die Grundsubstanz der gesamten aromatischen Chemie, soweit sie auf den Produkten des Steinkohlenteers basiert. Wenn auch ein Teil der aus den verschiedenen Kohlenteeren gewonnenen aromatischen Körper sekundären Ursprungs, also aus aliphatischen Körpern bei der hohen Temperatur der trockenen Destillation erst entstanden ist, so ist doch der Benzolring schon in der Kohle präformiert vorhanden und stammt in der Hauptsache aus dem Lignin, das beim Verkohlungsprozeß der Pflanzen erhalten bleibt und sich anreichert, während die Cellulose, besonders unter der Mitwirkung von Mikroorganismen, abgebaut wird, wie die neuesten Ergebnisse der Kohlenforschung gezeigt haben.

Beschreibung der Versuche

Analyse des Ausgangsmaterials

Als Ausgangsmaterial wurde ein sehr feinkörniges Nadelholzmehl benutzt, von der Erwägung ausgehend, daß eine um so schnellere und gleichmäßigere Einwirkung auf dieses stattfinden müsse, je kleiner die Teilchen und je größer daher die Oberfläche wäre. Verschiedentlich ist vorgeschlagen worden, ein etwas gröberes Material zu nehmen, weil sich besser damit arbeiten ließe. Es stellte sich jedoch heraus, daß sich das Material ohne nennenswerte Schwierigkeiten be-

arbeiten ließ. Als Analysenschema wurde das von Schwalbe¹⁾ vorgeschlagene benutzt.

Von den einzelnen Bestimmungsmethoden wurden die gebräuchlichsten ausgewählt. Sämtliche Werte beziehen sich auf das absolut trockene, unveränderte Ausgangsmaterial. Nicht unerwähnt möge hier bleiben, daß bei der Durchsicht der Literatur über die Zusammensetzung der Holzarten die Feststellung gemacht werden konnte, daß eine direkte Proportionalität zwischen der Härte und dem Ligningehalt eines Holzes besteht. Die Beobachtungen Cieslars, daß der Ligningehalt innerhalb der einzelnen Nadelholzarten größere Unterschiede aufweist als die verschiedenen Nadelholzarten untereinander, stehen dieser Feststellung durchaus nicht entgegen, wenn man bedenkt, daß die Holzart zwar der Hauptfaktor für den Ligningehalt ist, jedoch Alter, Klima, Bodenbeschaffenheit u. a. einen verschiedenen Ligningehalt bei gleichen Holzarten verursachen können. Ähnliche, wenn auch weniger einfache Verhältnisse scheinen zwischen Lignin- und Gerbstoffgehalt vorzuliegen. Auf diese Fragen kann hier nur hingewiesen, aber nicht näher eingegangen werden. Die Ausführung der einzelnen Analysen geschah wie folgt:

1. Bestimmung des Wassers

Je 1–2 g genau gewogenes Holzmehl wurde in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten und mit elektrischer Heizplatte versehenen Vakuumexsiccator bei 90° getrocknet. Die Werte schwankten je nach Luftfeuchtigkeit zwischen 11 und 14%. Eine Durchschnittsprobe ergab:

	Lufttrocken	Absolut trocken	Wasser	% Wasser	Mittelwert
1.	1,6392 g	1,4298 g	0,2094 g	12,77 }	12,65 %
2.	1,1927 g	1,0431 g	0,1496 g	12,54 }	

2. Bestimmung der Extraktstoffe

Die Extraktion wurde im Bessonkölbchen vorgenommen, weil es gegenüber dem Soxhletapparat den Vorzug besitzt, daß bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels extrahiert wird. Einige Gramm Holzmehl wurden lufttrocken in einen

¹⁾ Schwalbe, Z. f. angew. Chem. 32, 125 (1919).

Goochtiiegel gegeben, dessen Boden mit einem gehärteten Filter bedeckt war, und in das mit der 12fachen Menge Benzol-Alkoholgemisch (1:1) beschickte Kölbchen eingesetzt. Um Verluste durch Verstäuben beim Abtropfen des Lösungsmittels vom Nickelkühler zu vermeiden, wurde das Material vorher mit dem Lösungsmittel befeuchtet. Die Extraktion wurde unterbrochen, sobald der von der Substanz abtropfende Benzol-Alkohol rückstandslos verdunstete, was nach 4—5 Stunden der Fall war. Der braune Extrakt wurde in einer Glasschale gespült und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft.

	Absolut trocken	Extraktstoffe	Mittel
1.	1,9282 g	0,0600 g 3,12% $\left. \vphantom{\begin{matrix} 0,0600 \\ 0,1857 \end{matrix}} \right\}$	3,18%
2.	4,1928 g	0,1857 g 3,24% $\left. \vphantom{\begin{matrix} 0,0600 \\ 0,1857 \end{matrix}} \right\}$	

3. Bestimmung der Asche

Die Temperatur wurde nur bis zu der für eine vollständige Verbrennung nötigen Höhe gesteigert, um Verluste an leicht flüchtigen anorganischen Salzen zu vermeiden.

	Absolut trocken	Asche	Mittel
1.	1,5710 g	0,0086 g 0,55% $\left. \vphantom{\begin{matrix} 0,0086 \\ 0,0092 \end{matrix}} \right\}$	0,56%
2.	1,5920 g	0,0092 g 0,57% $\left. \vphantom{\begin{matrix} 0,0086 \\ 0,0092 \end{matrix}} \right\}$	

4. Bestimmung der Pentosane

Die Bestimmung der Pentosane geschah nach dem Verfahren von Böddener-Tollens¹⁾ durch Destillation mit verdünnter Salzsäure und Wägung des Furfurols als Phlorogluzid.

Das Furfurol wurde berechnet wie folgt: Furfurol = (Phlorogluzid + 0,001) \times 0,571.

	Pentosan = Furfurol \times 1,703			
Lufttrocken extrahiert	Absolut trocken, nicht extrahiert	Pentosan		Mittel
1. 2,0520 g	1,8855 g	0,0882 g 4,41% $\left. \vphantom{\begin{matrix} 0,0882 \\ 0,0791 \end{matrix}} \right\}$	4,43%	
2. 1,9397 g	1,7775 g	0,0791 g 4,44% $\left. \vphantom{\begin{matrix} 0,0882 \\ 0,0791 \end{matrix}} \right\}$		

5. Bestimmung der Cellulose

Es wurde nach dem Chlorierungsverfahren von Cross und Bevan gearbeitet, wobei sich wegen der Feinheit des Materials eine Änderung der Apparatur als zweckmäßig erwies.

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1910, 292.

1 g angefeuchtetes, extrahiertes Holzmehl wurde in einem mit Leinenpapierfilter versehenen geräumigen Goochtiiegel in dem Chlorierungsgefäß von Heuser und Haug¹⁾ (einer Waschflasche mit eingeschliffenem Stopfen) während 10 Minuten einem kräftigen Dampfstrom ausgesetzt. Dann wurde mit heißem und kaltem Wasser ausgewaschen, um die durch das Dämpfen abgeschiedenen Verbindungen zu entfernen. Durch die kalte, möglichst scharf abgesaugte Substanz wurde darauf eine halbe Stunde lang ein mäßig starker Chlorstrom geleitet, und zwar so, daß er gezwungen war, durch den Siebboden des Goochtiiegels einzutreten. Zu dem Zweck war dieser mittels Gummischlauch auf einem Trichterrohr befestigt, welches mit dem Chlorentwickler verbunden war. Dann wurde das überschüssige Chlor aus der Masse abgesaugt und so lange mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ablief, worauf der Tiegelinhalt in ein Becherglas gebracht, mit etwa 100 ccm 1prozent. Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbad 10 Minuten erhitzt wurde, jedoch nicht über 70°. Nach Absaugen der Natronlauge und Auswaschen mit heißem Wasser wurde die Chlorierung noch zweimal wiederholt, bis die erhaltene rein weiße Cellulose ligninfrei war. Der Pentosangehalt wurde wie oben bestimmt:

Lufttrock. extrahiert	Absolut trock. nicht extrahiert	Cellulose	Pentosane	Cellulose, pentosanfrei
1. 1,2645 g	1,1667 g	0,6758 g 57,98%	0,0884 g 3,29%	0,6374 g 54,64%
2. 1,2568 g	1,1590 g	0,6702 g 57,88%	0,0857 g 3,08%	0,6345 g 54,75%
				Mittel 54,70%

6. Bestimmung des Lignins

Die quantitative Bestimmung des Lignins wurde zur Kontrolle nach zwei Methoden vorgenommen: 1. mit 72prozent. Schwefelsäure nach Ost und Wilkening²⁾, 2. mit 42prozent. Salzsäure nach Willstätter und Zechmeister.³⁾

1. Ungefähr 1 g Holzmehl, genau abgewogen, wurde in einem Erlenmeyerkolben mit der 10fachen Menge 72prozent.

¹⁾ Heuser u. Haug, Z. f. angew. Chem. 31, 89 (1918).

²⁾ Ost u. Wilkening, Chem.-Ztg. 34, 461 (1910).

³⁾ Willstätter u. Zechmeister, a. a. O.

Schwefelsäure unter häufigem Schütteln so lange stehen gelassen, bis alle Cellulose gelöst war, was nach spätestens 24 Stunden der Fall war; das Ende der Hydrolyse wurde daran erkannt, daß die in Wasser gegossene schwefelsaure Lösung keine unlöslichen Flocken mehr abschied, und das ausgewaschene Lignin unter dem Mikroskop mit Jod und konzentrierter Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr zeigte. Dann wurde das Reaktionsgemisch in die 10fache Menge Wasser gegossen und zur völligen Hydrolyse der Pentosanen einige Zeit gekocht. Darauf wurde vom Ungelösten abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und weiter so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte und mit Anilinacetat kein Furfurol mehr anzeigte. Der Goochtiiegel mit Rückstand wurde getrocknet und gewogen. Da sich das Lignin frei von Pentosan erwies, brauchte nur der Aschegehalt abgezogen zu werden, um den Wert für reines Lignin zu erhalten. Es zeigte noch die Struktur des unveränderten Holzmehles.

2. 1 g extrahiertes, absolut trockenes Holzmehl wurde mit dem 10fachen Gewicht konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,212 in einem mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenen Pulverglas unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach 24 Stunden war alle Cellulose gelöst. Nach Verdünnen mit dem 10fachen Volumen Wasser wurde kurze Zeit gekocht, vom Ungelösten abfiltriert, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das so gewogene Lignin war pentosanfrei und reduzierte Fehlingsche Lösung sehr wenig.

Extrahiertes Holz		Lignin gewogen	Asche	Lignin aschefrei	
Lufttrocken	Absolut trocken				
1,4042 g	1,8534 g	0,8748 g	0,60 %	80,28 %	Nach Willstätter
1,1211 g	1,0770 g	0,2981 g		80,26 "	
1,5650 g	1,5032 g	0,4481 g	1,70 "	80,96 "	Nach Ost u. Wilkening
1,2124 g	1,1678 g	0,3440 g		80,93 "	

Lösungsversuche mit neutralem organischem Lösungsmittel

5 g extrahiertes Holzmehl wurden mit 50 g Tetrahydro-naphthalin in einem 200 ccm fassenden Rundkolben mit ein-

geschliffenem Rückflußkühler während 5 Stunden zum Sieden erhitzt, die schwarzbraune Lösung vom Ungelösten abfiltriert und der Rückstand mit heißem Tetrahydronaphthalin ausgewaschen. Trocken gab er 4,9 g eines grauen Pulvers. Aus der Lösung wurden nach dem Erkalten durch Versetzen mit Alkohol schwarzbraune Flocken ausgefällt, die mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet 0,1 g graues Pulver lieferten. Eine Wiederholung dieses Versuches mit demselben Holzmehl ergab einen gleichen Reaktionsverlauf, jedoch war die Ausbeute noch geringer. Das Produkt war löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Alkalien; unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther, Wasser u. a. Durch Erhitzen im Bombenrohr wurde ein Produkt von noch unerquicklicheren Eigenschaften erhalten mit derselben Ausbeute. Die Versuche mit Benzol, Naphthalin, Dekahydronaphthalin und Cyclohexanol wurden auf die gleiche Weise ausgeführt. Dabei konnten aber nur unwägbare Spuren in Lösung gebracht werden.

Vergleichende Holzverzuckerungsversuche

Durch eine Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß man ein völlig pentosanfreies Lignin mittels rauchender Salzsäure erst nach 24stündigem Stehenlassen des Gemisches gewinnt. Eine Verharzung trat dabei nicht ein.

Darstellung des Lignins

Die Gewinnung der für die folgenden Untersuchungen nötigen größeren Mengen Lignins gestaltete sich wie folgt:

Je 100 g in einem zugebundenen Leinensäckchen befindliches Holzmehl wurde in einem großen Soxhletapparat mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Benzol solange extrahiert, bis das ablaufende Lösungsmittel rückstandlos verdunstete, was nach etwa 12stündiger Extraktion erreicht war. Darauf wurde die Masse auf einem großen Büchnertrichter scharf abgepreßt, vom Benzol mit Alkohol und vom Alkohol mit Wasser befreit und getrocknet. Das völlig trockene Mehl wurde in Chargen zu je 300 g in eine ebenfalls ganz trockene, 5 Liter fassende Stöpselflasche gefüllt und mit der 10fachen Menge konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,212 übergossen. Die

gut verschlossene Flasche wurde einen Tag lang an kühlem Ort stehen gelassen und öfter kräftig umgeschüttelt, darauf in großen Gefäßen in die 10fache Menge Wasser gegossen und das Lignin auf einem Büchnertrichter gesammelt. Das zunächst schwarze, nach dem Auswaschen mit kaltem, dann heißem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion, hellbraune Produkt wurde zunächst an der Luft, später im Trockenschrank getrocknet und in Vorratsgläser gefüllt. Das so hergestellte Lignin ist frei von Acetylgruppen. Um das nachzuweisen, wurde eine Probe der Substanz in der üblichen Weise mit Schwefelsäure (50prozent.) erhitzt und nach Verdünnen mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab keine Reaktion auf Essigsäure. Die Bestimmung der Methoxylgruppen wurde nach der Methode von Zeisel ausgeführt. Die Analyse ergab:

1. 0,2981 g Lignin lieferten 0,8271 g AgJ Äquival. mit 0,0482 g $\text{CH}_3\text{O} = 14,5\%$.
2. 0,8853 g Lignin lieferten 0,8717 g AgJ Äquival. mit 0,0491 g $\text{CH}_3\text{O} = 14,65\%$.

Dieser Wert ist nur um 2% niedriger als für unversehrtes Lignin aus dem Holze schon mehrfach ermittelt wurde. Auch aus der angenommenen Formel errechnet sich ein theoretischer Methoxylgehalt von 16,64%. Die Abspaltung von Methoxylgruppen ist also bei der angewendeten Darstellungsweise sehr gering. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1. 0,1278 g Lignin gaben 0,2990 g CO_2 und 0,0614 g H_2O .
2. 0,1425 g „ „ 0,3360 g CO_2 „ 0,0686 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$:	Gefunden:	
C	64,52	64,07 64,33%
H	5,88	5,40 5,39 „

Bei der Berechnung ist die Formel des entacetylierten Lignins $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8 - \text{C}_2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$ zugrunde gelegt. Ein Lignin, in dem auch noch ein Methyl durch Wasserstoff ersetzt ist, würde die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7$ mit 63,69% C und 5,03% H besitzen. Da aber nach dem Ergebnis der Methoxylbestimmungen das nach Willstätter bereitete Lignin nur einen geringen Prozentsatz eines derartigen Produktes enthält, ändert sich die Theorie für das analysierte Präparat nur unbedeutend, und zwar so, daß die Übereinstimmung mit dem

von uns erhaltenen Analysenergebnissen noch besser wird. Die Rechnung ergibt für ein solches Gemisch: 64,45 % C und 5,97 % H.

Bildung eines Oxoniumsalzes

Die bei der Holzverzuckerung auftretende, bisher für ein Anzeichen der beginnenden Verharzung gehaltene Schwarzfärbung erforderte weitere Klärung. Zu diesem Zwecke wurden 8 g Lignin mit konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,212 übergossen, wobei die Schwarzfärbung sofort wieder auftrat, dann mit Eiswasser ausgewaschen, bis die Salzsäurereaktion des Filtrats nicht mehr merklich schwächer wurde. Das scharfabgesaugte Lignin zeigte dabei noch fast dieselbe schwarze Farbe, die aber beim Übergießen mit siedendem Wasser sofort in hellbraun umschlug, dabei blieb das Filtrat klar und zeigte wieder sehr starke Reaktion auf Salzsäure. Bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet resultierte ein Produkt, das sich von dem ursprünglichen Lignin durch nichts unterschied. Wiederholung dieses Versuches mit demselben Produkt führte zum gleichen Erfolg. Auch mit konzentrierter Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure trat die gleiche Erscheinung auf, jedoch mit ersterer nicht so deutlich, weil durch Nebenerscheinungen überdeckt. Konzentrierte Salpetersäure erwies sich als ungeeignet, da auch bei Harnstoffzusatz sofort lebhafte Stickoxydentwicklung auftrat.

Jenes Verhalten läßt sich, da Lignin stickstofffrei ist, nur durch Bildung von Oxoniumsalzen erklären. Die Versuche, den Verlauf der Reaktion quantitativ zu verfolgen, schlugen sämtlich fehl; es erwies sich als unmöglich, bei verschiedenen Operationen Produkte mit gleichem Salzsäuregehalt zu isolieren, wahrscheinlich wegen der Empfindlichkeit gegen Wasser. In Gegenwart von wasserfreiem Medium trat kaum eine Reaktion ein.

Reduktion und Oxydation des Lignins

Mit aktiviertem Aluminium, mit Zink und Salzsäure sowie mit Zinkstaub und Eisessig behandeltes Lignin zeigte keinerlei

anderes Verhalten als das ursprüngliche Lignin; auch die Elementaranalyse ergab dieselben Werte.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler und alkalischer Lösung verlief außerordentlich langsam, führte aber trotzdem nicht zu faßbaren Produkten, nur geringe Mengen von Oxalsäure und Kohlensäure konnten beobachtet werden. In saurer Lösung verlief die Reaktion rasch und lieferte die gleichen Produkte. Nur in einem Falle wurde eine Spur eines weißen flockigen Körpers erhalten.

Mit konzentrierter Salpetersäure wurde Oxalsäure in guter Ausbeute erhalten. Das Filtrat wurde mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, die gelbe ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge einer zähen gelben Substanz, die nicht krystallin zu erhalten war. Die gelbe Farbe, der bittere Geschmack, Gelbfärbung von Wolle, Rotfärbung nach Erhitzen mit Natronlauge und Ammonsulfid sowie positiver Ausfall der Isopurpursäurereaktion ließen mit Sicherheit darauf schließen, daß darin Pikrinsäure enthalten war.

Halogenierung des Lignins. Chlorligninprodukte

Über 10 g angefeuchteten Lignins — bei trockenem tritt keine Reaktion ein — wurde in eine Waschflasche ein Chlorstrom geleitet, wodurch nach kurzer Zeit ein orangefarbenes Produkt entstand. Nach 5 Stunden wurde das überschüssige Chlor durch Absaugen entfernt und das Reaktionsprodukt auf dem Büchnertrichter bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion mit Wasser ausgewaschen. Dabei ging die Farbe von orange in gelb über, ohne daß das Filtrat angefärbt worden wäre. Wahrscheinlich liegt auch hier Oxoniumsalzbildung vor. Durch Erwärmen mit Alkohol wurde ungefähr die Hälfte des Produktes mit rotbrauner Farbe in Lösung gebracht. Der unlösliche Rückstand wurde durch weiteres 5stündiges Chlorieren ebenfalls alkohollöslich bis auf einen geringen Rest, der aber schließlich durch weitere Chloreinwirkung auch noch alkohollöslich wurde. Durch Ausfällen mit kaltem Wasser wurden amorphe, gelbe Produkte erhalten, die ausgewaschen und getrocknet 12 g wogen. Sie waren nicht zur Krystallisation zu bringen. Die getrennt gehaltenen beiden Chlorprodukte

ergaben bei der Elementaranalyse annähernd die gleichen Werte (I. 25,20% Cl. II. 24,85% Cl). In Beziehung auf die Löslichkeitsverhältnisse erwiesen sich beide als gleich. Ebenso wenig konnte durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln eine weitere Zerlegung der beiden Produkte herbeigeführt werden. Sie waren löslich in Alkohol, Eisessig, Pyridin und Alkalien; in den beiden letzteren mit dunklerer Farbe. Das nach der ersten Chlorierung als in Alkohol unlöslich zurückgebliebene Produkt war nur in Alkalien löslich und hatte einen Gehalt von nur 23,77% Chlor. Auch bei anderen auf gleiche Art ausgeführten Versuchen war der Chlorgehalt der alkoholunlöslichen Produkte immer geringer als 24%. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß nur ganz frisch hergestellte, am besten durch Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknete Präparate sich so verhielten, während die bei höherer Temperatur getrockneten oder einige Tage aufbewahrten Produkte in ihrer Löslichkeit ganz bedeutend zurückgegangen, zum Teil fast unlöslich geworden waren. Hierbei schienen Säuren beschleunigend zu wirken, denn aus Eisessig gefällte Produkte wurden schon nach kürzerer Zeit unlöslich als aus Alkohol gefällte. Dieses Verhalten ist häufig bei Kolloiden anzutreffen, desgleichen auch das Auftreten von Quellungs- und Gelatinierungserscheinungen beim Auflösen solcher Produkte. Dadurch erklärte sich auch, daß die üblichen Identifizierungsreaktionen negativ verliefen. Es sei gleich hier bemerkt, daß es sich bei allen anderen später noch untersuchten Halogenligninprodukten ebenfalls um typische Kolloide handelte. Dadurch wurde die Hoffnung, mit Hilfe dieser löslichen Derivate des Lignins dessen Natur weiter aufzuklären, hinfällig. Alle Versuche, Salze herzustellen, schlugen fehl. Es traten Ausflockungen ein und bildeten sich schleimige Massen, mit denen nichts anzufangen war, oder die erhaltenen Produkte gaben Werte, die sich mit keiner Formel vereinbaren ließen und auch untereinander nicht übereinstimmten. Die Versuche zur Dehalogenierung führten nicht zur völligen Entfernung des Chlors. Verwendet wurden Zink und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig, sowie Natriumamalgam. Da die folgenden Untersuchungen der anderen Halogenlignine zu denselben negativen Resultaten führten, erübrigt es sich, sie im einzelnen mit-

zuteilen. Gegen Wasser war das Produkt beständig, denn es hatte nach 3stündigem Kochen mit einem großen Überschuß von Wasser nur 0,2% Cl verloren. Es war von bitterem Geschmack. Das Verhalten der Produkte gegenüber Lösungsmitteln ließ vermuten, daß sie einheitlich wären. Um dies durch Analyse zu erhärten, wurden 10 g Lignin chloriert, und zwar so lange, bis eine herausgenommene Probe sich völlig in Alkohol löste; das war nach 15 Stunden erreicht. Das Produkt wurde durch zweimaliges Umscheiden aus Alkohol mit Wasser gereinigt und dann durch tropfenweisen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung in drei ungefähr gleich große Fraktionen zerlegt, die auf die gleiche Weise gereinigt wurden. Die Chlorbestimmungen der drei Fraktionen ergaben 32,81% Cl, 32,77% Cl und 32,79% Cl. Es lag also ein einheitliches „Ligninchlorid“ vor, das im übrigen die gleichen Eigenschaften aufwies, wie das oben erwähnte. Da der Chlorgehalt dieses Produktes jedoch höher war, sollte festgestellt werden, ob noch Ligninderivate von noch höherem Chlorgehalt dargestellt werden könnten. Es wurden nach weiterer 15stündiger Chlorierung dieses Produktes 38,08% Cl festgestellt, und nach 30stündiger 38,11%. Den gleichen Endzustand konnte man auch dadurch erreichen, daß ein schwächer chloriertes Produkt in Eisessig gelöst und weiter chloriert wurde. Bemerkenswert war hierbei, daß die Farbe der tiefrotbraunen Lösung nach kurzer Chloreinwirkung in helles, schmutziges Rot überging. Auch dieser Körper zeigte die oben genannten physikalischen Eigenschaften.

Da möglicherweise die Gegenwart von Wasser die Chlorierungsreaktion ungünstig beeinflusste, wurde schließlich noch das Lignin in Eisessig suspendiert chloriert. Es wurden 5 g Lignin in etwa 50 ccm Eisessig fein verteilt und während 10 Stunden ein durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneter Chlorstrom hindurchgeleitet. Das so erhaltene Produkt hatte 31,11% Cl und war nur spurenweise in Alkohol löslich. Nach weiteren 10 Stunden Chloreinwirkung konnte keinerlei Veränderung des Produktes auch in bezug auf den Chlorgehalt festgestellt werden, es war also auch ein Endzustand erreicht. Überraschend ist, daß dieses Produkt trotz seines hohen Chlorgehaltes in Alkohol und in Eisessig unlöslich war. Daraus

geht hervor, daß die Löslichkeit des feucht chlorierten Lignins auf eine Oxydationswirkung des Chlors zurückzuführen ist und nicht unmittelbar mit dem Chlorgehalt zusammenhängt. Fast das gleiche ergab sich bei der Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff. Mit allen bisher erwähnten Produkten wurden vergebliche Versuche zur Gewinnung von sublimierbarem Chlorchinon unternommen. Es scheint daher, als ob die Einwirkung des Chlors unter diesen Verhältnissen nicht energisch genug sei, um das Lignin bis zu Chlorchinon abzubauen.

Einwirkung von Königswasser auf Lignin

10 g Lignin wurden in einem langhalsigen Rundkolben mit Rückflußkühler, der durch einen paraffinierten Kork angegedichtet war, mit einem Gemisch von zwei Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 und einem Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38, und zwar zunächst mit der fünffachen Menge auf dem Wasserbad allmählich erhitzt. Später wurde das Wasserbad in lebhaftem Sieden erhalten. Im Laufe der Reaktion wurde insgesamt noch einmal die fünffache Menge Königswasser durch einen Tropftrichter zugelassen. Nach 8 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, die erkaltete schwachgelbe Lösung von dem orange gelben Rückstand über Asbest filtriert, der Rückstand mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Salpetersäure, dann mit Wasser ausgewaschen, bis die Substanz begann kolloidal durchs Filter zu gehen. Dies trat ein, sobald die Hauptmenge der Salzsäure entfernt war. Durch zweimalige Auflösung in Alkohol und Ausfällen durch einen großen Überschuß von Wasser wurde die Substanz weiter gereinigt. Die Ausbeute betrug 7,8 g eines gelben, amorphen Pulvers mit einem Chlorgehalt von 36,26%. Durch weitere 8stündige Erhitzung wurden 5,4 g des gelben Produkts mit 36,16% Cl erhalten, nach 24 Stunden 3,1 g mit 36,30% Cl, nach 32 Stunden 1,1 g mit 36,84% Cl. Nach 40 Stunden blieb kein Rückstand mehr. Durch kürzere Erhitzung als 8 Stunden wurden ähnliche Produkte mit geringerem, aber stets verschiedenem Chlorgehalt gefunden, die nur wenig löslich in Äther waren. Je länger die Erhitzung dauerte, desto mehr wurden die Produkte ätherlöslich, jedoch ohne Zunahme des Chlorgehalts. Auch hier ist also die Löslichkeit als eine

Folge des oxydativen Abbaues aufzufassen. Der Stickstoffgehalt dieser Produkte war nie höher als 0,9%. Die Elementaranalyse des durch achtstündiges Kochen erhaltenen Produktes ergab:

I. 0,1240 g Einwage gaben 0,1743 g CO₂ und 0,0271 g H₂O.

II. 0,1468 g „ „ 0,2066 g CO₂ „ 0,0320 g H₂O.

Gef.: C 88,85 88,89%. H 2,45 2,44%.

Im übrigen zeigten diese Produkte ganz ähnliches Verhalten wie die durch Einwirkung von Chlorgas auf Lignin erhaltenen. Durch Erhitzen im Vakuum konnten in mehreren Fällen geringe Mengen eines Destillats in Form brauner Tröpfchen gewonnen werden. Einmal gelang es sogar, einige hellgelbe Krystallnadeln in dem Kühler zu beobachten, durch den der Äther aus einem Äther-Ligroingemisch abdestilliert worden war, das Chlorligninprodukte in kolloidaler Lösung enthielt. Die gelbe Farbe, der intensive Chinongeruch, Sublimierbarkeit, Gelbfärbung von Wolle und Blaufärbung mit Dimethylanilin ließen auf Chlorchinon schließen. Es handelte sich offenbar um ein Gemisch verschiedener Chlorchinone, denn die Schmelzpunkte lagen ganz unscharf zwischen 90° und 120°. Eine Trennung, die bei Chlorchinonen an sich schon Schwierigkeiten bietet, konnte in Anbetracht der geringen Ausbeuten — es handelte sich immer um weniger als 1% des Ausgangsmaterials — nicht vorgenommen werden. Das ursprüngliche schwachgelbe Filtrat, welches die wasserlöslichen Produkte enthalten sollte, wurde mehrfach mit Äther extrahiert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und destilliert; dabei konnten nur Spuren eines acroleinartig riechenden gelben Produktes erhalten werden. Mit Chlorcalcium konnten in der ammoniakalisch gemachten Lösung nur geringe Mengen Oxalsäure nachgewiesen werden. Auch hier war also völlige Zerstörung eingetreten, ohne daß dabei Zwischenprodukte gefunden werden konnten.

Einwirkung von Chloratgemisch

Nachdem einmal das Auftreten von Chlorchinonen erwiesen war, wurden die üblichen Methoden zu ihrer Gewinnung aus den Naturprodukten auf Lignin angewendet.

Es wurde mit Kaliumchlorat und Salzsäure¹⁾ erhitzt, teilweise unter Nachbehandlung mit Kaliumbichromat und Salzsäure, sowie mit Braunstein-Kochsalz-Schwefelsäuregemisch.²⁾

Überraschenderweise konnte mit diesen mehrfach variierten Methoden keine Spur von Chlorchinonen gewonnen werden, vermutlich wegen der zu starken Oxydation. Es entstanden je nach Einwirkungszeit zunächst orange, dann hellgelbe Produkte in geringer Ausbeute unter völliger Zerstörung der Hauptmenge. Die gelben Produkte verhielten sich gegenüber Lösungsmitteln einheitlich und lösten sich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Äther mit gelber, in Pyridin und Aminen brauner Farbe unter Salzbildung. Nur 1% einer farblosen, gelatinösen Substanz blieb als völlig unlöslich zurück. Der Chlorgehalt war jedesmal ein anderer und schwankte zwischen 31 und 59%. Diese Produkte neigten noch mehr dazu, sich kolloidal in Wasser zu lösen, als die früher erhaltenen, denen sie im übrigen ganz ähnlich waren. Sie reduzierten ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Einwirkung von Brom

8 g Lignin wurden in einer gesättigten, wäßrigen Bromlösung suspendiert und einen Tag lang stehen gelassen. Das dunkelbraune, unter dem Mikroskop noch die Struktur des ursprünglichen Holzmehls zeigenden Bromierungsprodukt wurde auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Reaktion auf Bromwasserstoff nicht mehr schwächer wurde. Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure wurde zur Entfernung von adsorbiertem Brom mit Petroläther im Bessonkölbchen extrahiert. Das so erhaltene Produkt, 8,8 g, konnte nicht ohne Zersetzung in Lösung gebracht werden und wurde beim Erwärmen unter Schwärzung zersetzt. Mit kaltem Wasser spaltete es allmählich, mit heißem momentan Bromwasserstoff ab. Durch Erhitzen mit einem großen Überschuß von Wasser wurde immer das gleiche Produkt mit 21,00% Brom erhalten, das dann bei weiterem Kochen mit Wasser keinen Bromwasserstoff mehr abspaltete. Dasselbe Produkt wurde auch in Eis-

¹⁾ Ann. Chem. 268, 28 (1891).

²⁾ Ann. Chem. 69, 302 (1849).

essig und Tetrachlorkohlenstofflösung erhalten, ebenso bei 0° im Dunkeln und in der Schüttelmaschine. Die bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung in der Kälte im Dunkeln erhaltene Bromwasserstoffmenge war dem aufgenommenen Brom äquivalent. Selbst durch sechstägiges Schütteln mit Bromwasser in großem Überschuß konnte keine weitere Bromaufnahme erzielt werden. Die Einwirkung von Brom in Eisessiglösung bei höherer Temperatur führte zu braunen Schmierern mit wechselndem Bromgehalt (von 41% bis 43% Brom).

Diskussion der Ergebnisse der Halogenierung

Die Einwirkung der Halogene auf Lignin ist deswegen so eingehend untersucht worden, weil einerseits nach den Angaben in der Literatur erwartet wurde, daß dieser Weg zu krystallinen Abbauprodukten führen würde, und andererseits, weil dies der einzige Weg ist, das isolierte Willstätter-Lignin in der Kälte in lösliche Produkte zu überführen. Die Ausbeute an krystallinen Körpern erwies sich als sehr gering; immerhin konnte sie als Hinweis auf die aromatische Natur des Lignins angesehen werden. Die Annahme aber, daß eine an sich so einfache Operation, wie die Halogenierung in der Kälte auch zu einfachen Produkten führen würde, erwies sich als unberechtigt. Besonders deutlich geht das auch aus einem Vergleich der Resultate der Elementaranalysen des Lignins und dessen Halogenierungsprodukten hervor. Wenn nämlich die letzteren einfache Spaltprodukte des Lignins wären, müßten diese Resultate in Beziehung zu bringen sein; das ist jedoch auf keine Weise möglich. Unter Beachtung der im Lauf der Arbeit gewonnenen Resultate erscheint dieses zunächst rätselhafte Verhalten verständlich. Es treten eben außer Substitution, oxydativer und hydrolytischer Spaltung sehr komplizierte Kondensationen dieser Spaltprodukte ein, wie das bei den höhermolekularen Phenolen auch sonst bekannt ist; Reaktionen, über deren Verlauf im einzelnen noch sehr wenig Sicheres bekannt ist. Umgekehrt kann man aber mit einer gewissen Berechtigung auch aus dem eigentümlichen Verhalten des Lignins bei der Halogenierung den Schluß ziehen, daß es im wesentlichen phenolischer, also aromatischer Natur sein muß.

Trockene Destillation des Willstätter-Lignins im Vakuum

10 g bei 90° im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknetes Lignin wurden in eine starkwandige Retorte gegeben, in deren Tubus ein Thermometer mittels Gummistopfen luftdicht eingesetzt war. Das mit dem Retortenhals verbundene Saugglas, welches als Vorlage diente, war vollständig von einer Eis-Kochsalzmischung umgeben. Zwischen Vorlage und Wasserstrahlpumpe waren drei Waschflaschen eingeschaltet, die in mit Eis gekühlten Gefäßen standen. Die erste enthielt Wasser zur Absorption flüchtiger, wasserlöslicher Destillationsprodukte, die zweite doppelt normale Natronlauge und die dritte konzentrierte Schwefelsäure. Dann folgte als Sicherheitsgefäß eine Woulffsche Flasche mit Manometer und Glashähnen am Zu- und Ableitungsrohr. Um ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeiten verhindern zu können, waren die Druckschläuche zwischen den Waschflaschen und der Vorlage mit Quetschhähnen versehen. Die Erhitzung der Retorte wurde in einem Sandbad vorgenommen, in welches ein Thermometer eingesetzt war. Die Beobachtungsergebnisse über den Verlauf der trockenen Destillation im Vakuum wurden in folgende Tabelle eingetragen:

Zeit	Druck mm	Temperatur		Beobachtungen
		außen	innen	
7 ³⁰	12	64°	25°	Farblose Tropfen von Schwelwasser im Retortenhals
8	12	107	61	Wenige hellrote Tröpfchen .
8 ³⁰	12	159	102	
9	12	191	129	Zähe hellgelbe Tröpfchen „ hellbraune „
9 ³⁰	12	228	170	
10	14	258	205	Lebhafteres Übergehen brauner Tropfen
10 ³⁰	17	291	248	
11	20	328	276	
11 ³⁰	15	360	307	Verlangsamung d. Destillation Aufhören der Destillation
12	12	360	341	
12 ³⁰	12	360	370	
1	12	360	370	

Da unter den vorliegenden Versuchsbedingungen das entwickelte Gas nicht aufgefangen werden konnte, wurde die Gasentwicklung nach der Geschwindigkeit der Gasblasen in den Waschflaschen beurteilt, sie nahm mit steigender Temperatur

immer mehr zu, bis sie über 200° zeitweilig so stürmisch wurde, daß der Druck etwas anstieg. Über 300° war sie wieder etwas langsamer, blieb aber bis zum Schluß verhältnismäßig lebhaft. Der Retorteninhalt schien bis 150° unverändert; mit der Temperaturerhöhung wurde er immer dunkler und machte über 230° den Eindruck völlig verkohlter organischer Substanz. Nach Beendigung der Reaktion befanden sich im oberen kälteren Teil und im Hals der Retorte kleine braune Tröpfchen und in der Vorlage ein großer dunkelbrauner Tropfen, darüber eine dünne Schicht bräunlichen Schwelwassers. In der ersten und zweiten Waschflasche war keine sichtbare Veränderung eingetreten, die konzentrierte Schwefelsäure der dritten begann sich bald nach der Destillation zu bräunen und war am Ende tief schwarzbraun gefärbt. Bei Temperaturen über 370° — der Destillationsrückstand wurde dafür in ein schwer schmelzbares Rohr übergeführt — entstanden nur noch gasförmige Produkte. Die Reaktion war also, soweit sie kondensierbare Produkte lieferte, bereits bei einer Temperatur bis 370° völlig zu Ende. Nach Abkühlung und Aufhebung des Vakuums wurde die Apparatur auseinandergenommen. Dabei trat starker Kreosotgeruch auf, besonders aber der charakteristisch stechende Geruch nach Formaldehyd.

Untersuchung der Destillationsprodukte

Der Rückstand von Ligninkohle in der Retorte betrug 4 g, also 40% des angewandten Lignins, das gesamte Destillat 1,6 g = 16%. Es bestand in der Hauptsache aus Teer 1 g = 10% und 0,6 g = 6% Schwelwasser. Das Schwelwasser enthielt Salzsäure, welche bei der Isolierung des Lignins von diesem chemisch gebunden worden war. Sie wurde durch Fällen mit Silbernitrat entfernt. Von Fettsäuren konnte nur Essigsäure nachgewiesen werden; sie ist ein Produkt weitgehender Zersetzung, da das verwendete Lignin keine durch Hydrolyse entfernbaren Acetylgruppen mehr besaß. Der Teer war leicht löslich in Äther, Alkohol und Alkali, fast unlöslich in Wasser und roch nach Waschen mit Wasser, das die brenzligen Geruchstoffe weglöste, angenehm aromatisch nach Eugenol. Mit FeCl_3 in alkoholischer Lösung entstand Blaugrünfärbung, mit Bromwasser ein brauner Niederschlag und mit

Millon's Reagens Rotfärbung. Nach Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung trat der Geruch nach Vanillin auf. Es lag also ein typisches Holzteercreosot mit den für diesen charakteristischen Phenolen vor. Das Wasser in der ersten Waschflasche reagierte neutral, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlingsche Lösung und färbte fuchsin-schweflige Säure und alkalische Resorcinlösung rot. Diese Reaktionen beweisen die auch durch den Geruch feststellbare Anwesenheit von Formaldehyd. Die Natronlauge der zweiten Waschflasche wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei außer schwacher CO_2 -Entwicklung ein sehr geringer brauner Niederschlag entstand. Aus der konzentrierten Schwefelsäure der dritten Waschflasche wurde nach dem Ausgießen auf Eis und Ausäthern eine Spur eines nicht weiter untersuchten braunen Harzes von stechendem, acroleinartigem Geruch isoliert.

Die trockene Destillation des Lignins im Hochvakuum

In eine 200 ccm fassende, starkwandige tubulierte Retorte mit eingesetztem Thermometer wurden 80 g völlig trockenes Lignin gegeben. Der Hals der Retorte war in ein Saugglas luftdicht eingesetzt, das in einem mit einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure beschickten Weinholdschen Gefäß steckte. An das Saugrohr schloß sich eine Waschflasche mit Phosphorpentoxyd, ein U-Rohr mit Natronkalk, eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich eine Quecksilberluftpumpe (Desaga) mit Manometer, welche durch eine Sicherheitsflasche mit der Wasserstrahlpumpe verbunden war. Die Erhitzung der Retorte wurde in einem Sandbad vorgenommen, das sich zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperatur samt Retorte in einem unten offenen Asbestkasten befand. Nachdem ein Vakuum von 1 mm erreicht war, wurde mit der Erhitzung begonnen, wobei sich sehr bald zeigte, daß die Temperatur nur sehr allmählich gesteigert werden durfte, um das anfängliche Vakuum zu erhalten. So wurde während 9 Stunden, bei dauernder sorgfältiger Überwachung der Temperatur und des Manometerstandes, eine Retortentemperatur von 240° erreicht. Oberhalb 240° erwies es sich wegen zu starker Gasentwicklung als unmöglich, die Quecksilberpumpe weiter zu verwenden, weshalb der Versuch zu-

nächst abgebrochen wurde. Da eine stärker wirkende Saugpumpe nicht zur Verfügung stand, wurde der Versuch wie im vorigen Abschnitt bei dem Vakuum einer gutwirkenden Wasserstrahlpumpe fortgesetzt, was weitere 5 Stunden dauerte. Der Verlauf der Destillation im Hochvakuum war in keinem wesentlichen Punkte von dem bei gewöhnlichem Vakuum verschieden. Bei 162° begannen auch hier braune Tröpfchen überzugehen, und bei 240° wurde die Destillation lebhafter. Der Verlauf der Destillation bei 12 mm Druck war von 240—370° der gleiche, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Das Destillat bestand aus fast farblosem Schwelwasser, das in der Kältemischung erstarrt war, und aus durchscheinendem Teer von rotbrauner Farbe. Der Retortenrückstand war völlig verkohlt. Beim Auseinandernehmen der Apparatur trat starker Formaldehyd- und Kreosotgeruch auf, das Phosphorpenoxyd war zerlaufen und die konzentrierte Schwefelsäure schwarzbraun gefärbt. Das Gesamtdestillat wog 9,5 g = 11,8% des angewandten Lignins.

Das Schwelwasser, 2 g = 2,5%, wurde vom Teer abgegossen, der Teer mehrfach mit Wasser gewaschen und das Waschwasser mit dem Schwelwasser vereinigt. Aus der geringen Menge des Wassers geht hervor, daß sein größter Teil vom Phosphorpenoxyd absorbiert wurde. Es enthielt wiederum etwas Salzsäure. Die Hauptmenge wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert und aus einem kleinen Kölbchen ungefähr zur Hälfte abdestilliert. Das Destillat gab die Aldehydreaktionen; die Gegenwart von Formaldehyd wurde durch die Bildung von Hexamethylentetramin erwiesen. Beim Erhitzen des Destillats mit konzentrierter Schwefelsäure und Salicylsäure trat der charakteristische Geruch nach Salicylsäuremethylester auf, was für die Gegenwart von Methylalkohol spricht. Der negative Ausfall der Jodoformreaktion zeigte die Abwesenheit von Äthylalkohol, Aceton und Acetaldehyd an. Essigsäure wurde in der üblichen Weise nachgewiesen, Ameisensäure durch die Reduktion von Sublimat. Phenole konnten im Schwelwasser nicht aufgefunden werden.

Das teerige Destillat im Gewicht von 7,5 g = 9,3% des angewandten Lignins wurde in Äther gelöst. Zur Abtrennung von Säuren wurde die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat-

lösung mehrfach ausgeschüttelt, die gelbe Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die gelbe ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und abdestilliert. Den Rückstand bildeten einige Tröpfchen braunen, nicht krystallisierenden Öls mit acroleinartigem Geruch von 0,01 g, das nicht näher untersucht werden konnte. Um der mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelten ätherischen Lösung die Phenole zu entziehen, wurde sie mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die rotbraune alkalische Phenollösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und zur weiteren Reinigung mit Wasserdampf destilliert. Dabei zeigte sich, daß bei weitem die Hauptmenge der Phenole nicht mit Wasserdampf flüchtig war. Die Extraktion des Destillats mit Äther ergab 0,15 g eines hellbraunen, fast farblosen Öles, das nach einigem Stehen an der Luft den Kreosotgeruch verlor und rein und intensiv nach Nelkenöl roch. Es erstarrte im Kochsalz-Kältegemisch unter Entfärbung und begann bei 260° unter bedeutender Farbvertiefung, die wahrscheinlich von teilweiser Zersetzung herrührte, zu sieden. Es war leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien, fast unlöslich in Wasser, gab mit konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung und wurde bei längerem Stehen bläulich. Diese Reaktionen sowie das sonstige Verhalten lassen auf Eugenol und Homologe, die wahrscheinlich in geringer Menge dabei sind, schließen. Die nicht mit Wasserdampf flüchtigen, durch teilweise Verharzung schwarzgefärbten Phenole konnten durch Lösungsmittel nicht weiter getrennt werden. Sie waren fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. Mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung trat dunkelgrüne, nach Wasserzusatz braune Färbung auf. Mit Bromwasser entstand ein brauner Niederschlag. Die grüne Lösung in Bromkalilauge wurde durch Erhitzen rot. Diese Reaktionen sind typisch für Holzteerkreosot, der bekanntlich fast ausschließlich aus Guajakol und Homologen besteht.

Kalischmelze des Lignins

Die Ausführung der zahlreichen Schmelzen war im allgemeinen folgende: 3 g Lignin wurden bei etwa 100° in eine Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd in 9 ccm Wasser eingetragen,

die sich in einer geräumigen Silberschale befand. Die Masse wurde mit einem Silberspatel gut durchgerührt, wobei unter Braunfärbung und Aufschäumen heftige Reaktion stattfand. Unter häufigem Umrühren wurde die Temperatur bis auf 220° gesteigert, dabei färbte sich die Schmelze allmählich dunkler. Die Schmelze wurde durch Verdunsten des Wassers bald fest. Um sie während der 45 Minuten dauernden Reaktion flüssig zu erhalten, erwies es sich als nötig, noch zweimal je 9 g Kaliumhydroxyd in 9 ccm Wasser zuzugeben. Die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, das an einem Stativ befestigt, an einer mit Paraffin gefüllten Stahlhülse steckte und mitten im Schmelztiegel stand. Während der Schmelze wurde ein eigentümlicher, nicht unangenehmer Geruch wahrgenommen. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß sich eine Probe klar in Wasser löste und eine angesäuerte filtrierte Probe keine weitere Zunahme der blaugrünen Färbung mit Ferrichlorid zeigte. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit etwa 30prozent. Schwefelsäure angesäuert, wobei der beim Verschmelzen von Naturprodukten häufig beobachtete Geruch nach Fäkalien auftrat, der von der Zersetzung von Spuren von Proteinsubstanzen herrührt. Die farblose saure Lösung mit einem voluminösen braunen Niederschlag wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte, dann wurde das Destillat mit Äther extrahiert, nachdem es vorher mit Natriumbicarbonat neutralisiert worden war. Aus der ätherischen Lösung wurden geringe Mengen eines harzartigen braunen Produktes gewonnen, das durch Auskochen mit Wasser, Fällen mit Bromwasser in gelborangene Flocken, Filtrieren, Auskochen mit Alkohol und Fällen mit Wasser 0,05 g = 1,66% Tribromphenol (Schmp. 81°) lieferte. Die wäßrige Lösung mit den Natriumsalzen wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Mittels ihrer Äthylester wurden Essigsäure und Buttersäure identifiziert.

Der im Kolben verbliebene Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Soda neutralisiert und zur Trockne abgedampft. Die gepulverte Masse wurde wieder mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht. Die schwarze,

langsam durchs Filter laufende Lösung wurde abdestilliert und der schwarze Rückstand mit Wasser ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. Dabei blieb 0,7 g dunkler Rückstand, zur Hauptsache aus alkohollöslicher Ligninsäure bestehend, mit geringen harzigen Beimengungen. Die braune wäßrige Lösung wurde mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurden 0,12 g = 4% braunes, zähes Öl erhalten, aus dem sich nach längerem Stehen farblose Krystallblättchen abschieden. Durch Lösungsmittel, sowie durch Auskochen mit Tierkohle in wäßriger Lösung konnte das anhaftende Öl nicht entfernt werden. Reine Krystalle konnten nur so erhalten werden, daß die wäßrige Lösung mit Bleiacetat gefällt, die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, das Filtrat eingeengt und mit Äther extrahiert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde ein hellgelbes Öl gewonnen, das bald zu einem fast farblosen Krystallbrei erstarrte. Nach wiederholter Reinigung hatten die Krystalle den Schmp. 199°, der wie auch das sonstige Verhalten, z. B. Blaugrünfärbung mit Ferrichlorid und Farbumschlag nach Rot bei Zusatz von Natriumcarbonat, mit Sicherheit auf Protocatechusäure deutete. Eine andere Phenolcarbonsäure wurde nicht gefunden. Durch Auflösen der mit absolutem Alkohol extrahierten Kaliumsalze der eingedampften Schmelze konnten 0,5 g alkoholunlösliche Ligninsäuren gewonnen werden.

Fast auf die gleiche Art sind alle Kalischmelzen ausgeführt worden. Es ergab sich, daß die günstigste Temperatur bei 215° liegt. Unter 200° wurden selbst bei sehr langer Dauer der Schmelze nur Spuren von Protocatechusäure erhalten, über 215° trat schon starke Verkohlung auf, über 250° wurden die Ausbeuten bedeutend geringer und bei 300° trat völlige Verbrennung ein. Als günstigste Zeit für die Dauer der Schmelze ergab sich $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden, bei längerer Dauer gingen die Ausbeuten zurück. Aus den Rückständen der bei mäßiger Temperatur und Dauer ausgeführten Kalischmelzen konnten immer fast die gleichen Ausbeuten an Protocatechusäure gewonnen werden, aus den Rückständen der unter energischen Bedingungen ausgeführten Schmelzen dagegen nur Spuren. Die wichtigsten Ergebnisse sind die in die folgende Tabelle eingetragenen:

Nr.	Dauer in Std.	Temp. in °	Material	Protocatechu- säure	Sonstige Resultate
1	5	180	Lignin	—	98% Ligninsäure
2	3/4	200	"	8%	Spur Oxalsäure
3	3/4	210	"	8 "	Essigsäure
4	3/4	220	"	8 "	Buttersäure
5	1 1/2	250	"	8 "	Phenol
6	8	270	"	2 "	—
7	8	290	"	—	CO ₂ , Oxalsäure
8	8	300	"	—	—
9	3/4	215	Rückstand	2%	"
10	3/4	215	von 1	Spur	—

Kalischmelze unter Zusatz von Zinkstaub

8 g Lignin, gut gemischt mit 9 g Zinkstaub, wurden in eine emaillierte Eisenschale mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser unter Rühren eingetragen. Dabei trat heftige Reaktion ein und auch weiterhin mußte lebhaft gerührt werden, um ein Übersäumen zu vermeiden. Die Temperatur wurde allmählich bis auf 250° gesteigert und bis zum Schluß auf dieser Höhe gehalten. Um die Schmelze flüssig zu erhalten, wurden noch zweimal je 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser zugegeben, außerdem nach und nach noch 8 g Zinkstaub. Die Schmelze blieb unter diesen Bedingungen bis zum Schluß braun, ohne eine Spur von Verkohlungen aufzuweisen. Nach 1 1/2 Stunden, nachdem die entnommenen Proben keine Zunahme der Blaugrünfärbung mit Ferrichlorid mehr zeigten, wurde das Schmelzen unterbrochen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Wasserdampfdestillation konnte kein Phenol isoliert werden; nur geringe Mengen Fettsäure, und zwar vorwiegend Buttersäure. Der Destillationsrückstand wurde mit Soda neutralisiert, auf dem Wasserbad eingedampft und im Trockenschrank völlig getrocknet. Der wieder etwas angesäuerte gepulverte Rückstand wurde mit absolutem Alkohol erschöpfend extrahiert. Die schwarze, schwer filtrierbare Lösung wurde abgedampft und der Rückstand mit Wasser mehrfach ausgekocht. Dabei ging ein Teil mit brauner Farbe in Lösung, aus der sich beim Erkalten voluminöse braune Flocken abschieden; zurück blieben 0,77 g = 25% harzige Substanz. Der ätherische

Extrakt der wäßrigen Lösung hinterließ 1 g = 88 % einer braunen, zähen Masse, aus der sich nach einiger Zeit reichliche Mengen farbloser Krystalle abschieden. Es gelang auch in diesem Falle nur über das Bleisalz reine Krystalle zu gewinnen. So wurde ein gelbliches Öl, 0,45 g = 15 %, gewonnen, das bald zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarrte. Die restlichen 18 % des ursprünglich erhaltenen Körpers konnten trotz zahlreicher Bemühungen nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ihr der Protocatechusäure ähnliches Verhalten läßt auf Gerbsäuren der Catechinreihe schließen. Die Krystalle schmolzen zunächst unscharf bei 184°. Nach Kochen mit Tierkohle, mehrfachem Umkrystallisieren und Auskochen mit Benzol schmolzen sie scharf bei 199°. Daß Protocatechusäure vorlag, bestätigten die Reaktionen und Elementaranalyse.

I. 0,1872 g Einwage gaben 0,2785 g CO₂ und 0,0189 g H₂O.
 II. 0,1123 g " " 0,2248 g CO₂ " 0,0897 g H₂O.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	54,58	54,40	54,49 %
H	3,98	3,94	3,96 "

Für diese Ausführung der Kalischmelzen wurde als beste Temperatur 250° ermittelt, wie auch die folgende Tabelle zeigt. Verkohlung trat hier erst bei 300° ein.

Nr.	Dauer in Stdn.	Temp. in °	Material	Protocatechusäure
1	} 1 1/2	200	} Lignin	7 %
2		250		12 "
3		250		15 "
4		300		5 "
5		250		Rückstand von 2

Aus den Rückständen konnte unter diesen Bedingungen keine Protocatechusäure mehr erhalten werden.

Zusammenfassung

1. Für die Aufklärung der Konstitution des Lignins wäre es von wesentlicher Bedeutung, wenn es gelänge, das Lignin mit indifferenten Stoffen, also rein physikalisch zu lösen und so von der Cellulose und anderen Stoffen zu trennen. Die

Versuche, die wir zu diesem Zwecke mit einer Reihe von Lösungsmitteln, die bisher noch nicht angewendet waren, anstellten, verliefen resultatlos.

2. Die Methode von Willstätter und Zechmeister liefert in guter Ausbeute ein Ligninprodukt, dessen Verhalten in der vorliegenden Arbeit studiert wurde.

3. Typische Reaktionen für Willstätter-Lignin sind die von Klason mit konzentrierter Schwefelsäure, von Cross mit Chlorgas sowie mit Ferrichlorid und Ferricyanid, und von Mäule mit Permanganat, Salzsäure und Ammoniak.

4. Die Schwarzfärbung mit starker Salzsäure wurde ebenso wie die Klasonsche Reaktion als Oxoniumsalzbildung erkannt.

5. Die Halogenierung des Willstätter-Lignins ist zur Konstitutionsermittlung ungeeignet, da sie zu Körpern führt, die zwar löslich sind, aber keine einfachen Derivate, sondern Produkte von komplizierten Reaktionen darstellen.

6. Bei genauer Einhaltung von Versuchsbedingungen konnte durch Einwirkung von Chlorgas ein Produkt mit 38,22 % Cl erhalten werden. Auch ein Zwischenprodukt mit 32,80 % Cl erwies sich als einheitlich, wie wenigstens die fraktionierte Fällung zeigte.

7. Brom in verschiedenen Lösungsmitteln lieferte ein Bromderivat mit 30,60 % Br; dieser Bromgehalt ist äquivalent der dabei entstehenden Menge Bromwasserstoff. Zugleich fanden aber so weitgehende Veränderungen der Grundsubstanz statt, daß auch diese Reaktion keine Rückschlüsse auf die Konstitution des Lignins zu ziehen gestattete.

8. Die von Cross und Bevan aus Jute isolierten Chlorchinone, nach denen man seither vergeblich gesucht hatte konnten, wenn auch in geringer Menge, festgestellt werden, während „Mairogallol“ und „Leukogallol“ nicht gefunden werden konnten.

9. Bei der trockenen Destillation des Lignins im Vakuum und im Hochvakuum konnten 9% Teer, aus höheren Phenolen bestehend, gewonnen werden. Damit ist die aromatische Natur des Lignins einwandfrei erwiesen, da das Ausgangsmaterial Verunreinigungen aromatischer Natur nur in ganz geringen Spuren enthält und aliphatische Körper unter diesen Bedingungen keine Phenole liefern. Aus diesem typischen Holz-

teerkreosot konnte Eugenol mit ziemlicher Sicherheit isoliert werden.

10. Bei der Kalischmelze des Lignins konnten zunächst nur 3% Protocatechusäure gewonnen werden, da diese durch das schmelzende Kali annähernd ebenso schnell wieder zerstört wird, wie sie sich bildet. Durch Zusatz von Zinkstaub konnte die Ausbeute bis auf 15% Protocatechusäure gebracht werden. Hierdurch wurde ein weiterer Beweis für die aromatische Natur des Lignins erbracht, denn gerade die Tatsache, daß aus dem reinen, nach Willstätter isolierten Lignin durch Kalischmelze bisher keine aromatischen Produkte gewonnen werden konnten, wurde als Beweis gegen die Auffassung des Lignins als aromatischen Körper betrachtet.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Die Wirkung der Nitrogruppe
auf die Halochromie des Chalkons
(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen IX)¹⁾**

Von **W. Dilthey, Leonie Neuhans und W. Schommer**

(Eingegangen am 18. Juli 1929)

Es darf im allgemeinen als feststehend angenommen werden, daß eine Nitrogruppe, wenn sie sich in positiven Farbsalzen befindet, auf die Halochromie entweder gar keine sichtbare oder, und zwar meistens, eine entschieden hypsochrome Wirkung ausübt. Dies ist auch bei Chalkonen der Fall, bei denen, wie Paul Pfeiffer gezeigt hat²⁾, eine in der Aldehydkomponente vorhandene Nitrogruppe in o- und m-Stellung eine deutlich wahrnehmbare, hypsochrome Wirkung zeigt, während in p-Stellung für das Auge kaum ein Einfluß bemerkbar ist. Um so mehr muß es überraschen, daß diese Regel dann durchbrochen wird und sich in ihr Gegenteil verkehrt, wenn die Nitrogruppe sich in der Ketonkomponente des Chalkons befindet. Wie die folgende Tabelle, in welcher die nicht nitrierten Chalkone zu Vergleichszwecken vorangestellt sind, zeigt, ist die bathochrome Wirkung der Nitrogruppe in der p-Stellung (4'-Stellung) des Chalkons am stärksten, dann folgt die m-Stellung, am schwächsten wirkt sie in der o-Stellung.

Über die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung — sie ist nicht auf die Nitrogruppe beschränkt, sondern zeigt sich, wenn auch in schwächerem Maße, auch bei in der Ketonseite halogen-substituierten Chalkonen — kann vorläufig nicht viel ausgesagt werden. Man erinnert sich jedoch in diesem Zusammenhang an die Tatsache, daß die beiden p-Stellungen im Chalkonmolekül optisch nicht gleichwertig sind. Eine Methoxygruppe z. B. übt in der 4-Stellung (also in der Al-

¹⁾ VIII. Mitteilung, Ber. 62, 2078 (1929).

²⁾ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 76.

**Die Wirkung der Nitrogruppe auf die Halochromie
des Chalkons und p-Methoxychalkons**

NO ₂ in der Aldehydseite		NO ₂ in der Ketonseite	
Formel	H ₂ SO ₄ konz.	Formel	H ₂ SO ₄ konz.
	grünstichig gelb		
	schwach ¹⁾ grünlich gelb		gelb-orange
	sehr schwach strohgelb		orange- stichig gelb
	sehr schwach ²⁾ grünlich-gelb		blaß-gelb ⁴⁾
	orangestichig gelb ³⁾		orange
	orangestichig gelb ⁴⁾		rot
	orangestichig gelb ³⁾		orange- stichig rot
	goldgelb ⁵⁾		rotstichig ⁵⁾ orange

¹⁾ Gegenüber dem unsubstituierten Chalkon entschieden aufgehellt und farbschwächer.

²⁾ Die Lösungsfarbe dunkelt nach und ist nach einiger Zeit tief braun.

³⁾ Paul Pfeiffer, Organische Molekularverb., 2. Aufl., S. 76.

⁴⁾ Wie Chalkon, nur farbschwächer, wird mit der Zeit dunkler.

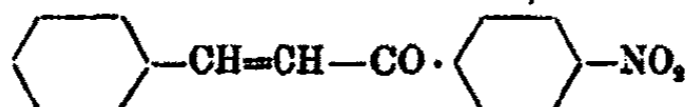
⁵⁾ Dunkelt stark nach.

dehydseite) eine stärkere bathochrome Wirkung auf die Salzfarbe aus, als in der Ketonseite (vgl. Tabelle).¹⁾ Man darf demnach den Schluß ziehen, daß eine positivierende Gruppe hauptsächlich in der Aldehydkomponente, eine negativierende in der Ketonkomponente des Chalkons bathochrom wirkt. Ist dies richtig, dann geht die Ursache der Erscheinung vermutlich auf einen intramolekularen Dipol zurück, der in jedem Chalkon mehr oder weniger vorhanden ist und der seine positive Seite in dem Aldehyd-, die negative in dem Ketonrest hat.²⁾

Auf einem derartigen mehr oder weniger ausgeprägten Dipol beruhen wohl die mehr oder weniger hervortretenden Eigenfarben der Chalkone, die vom ganz blassen Strohgelb bis satten Orangegelb alle Übergänge zeigen. So ist z. B. die Eigenfarbe des 4-Methoxy-4'-nitro-chalkons tiefgelb, die des isomeren 4-Nitro-4'-methoxy-chalkons nur blaßgelb — in erstgenanntem wird der Dipol durch die Substituenten verstärkt, in dem anderen nicht wesentlich oder in umgekehrtem Sinne beeinflußt. — Bei der Salzbildung bleibt nun dieser Dipol eigentümlicherweise nicht nur nicht erhalten, sondern verstärkt sich noch erheblich. Inwiefern dies Rückschlüsse zuläßt auf die Haftstelle des Säure-H-Atoms in den Salzen, oder inwieweit die beobachtete Erscheinung mit der Salzbeständigkeit (die Nitrogruppe wirkt in positiven Ionen meist basizitätsschwächend) zusammenhängt, kann erst an Hand größeren experimentellen Materials erörtert werden.

Versuchsergebnisse

4'-Nitrochalkon,



Die Kondensation von p-Nitroacetophenon, welches nach der Vorschrift von Perkin³⁾ aus p-Nitrobenzoylessigester er-

¹⁾ P. Pfeiffer, a. a. O.

²⁾ Eine Zusammenstellung derartiger Dipole bei Stilbenen und Azokörpern gaben W. Dilthey und R. Wizinger, *dis. Journ.* [2] 118, 342 (1928).

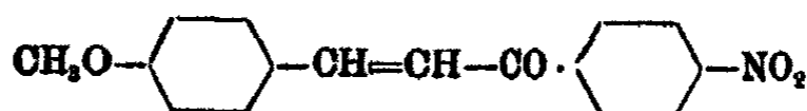
³⁾ *Soc.* 49, 442 (1886); siehe auch Engler und Ziehlke, *Ber.* 22, 203 (1889), sowie Müller, *Ann. Chem.* 212, 126 (1882).

halten wurde, mit Benzaldehyd erfolgte in Methylalkohol mit Natriummethylat. Das Nitrochalkon fiel sehr rasch aus und wurde aus Alkohol in schwach gelben derben Krystallen vom Schmp. 149—150° erhalten. Die Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure ist gelborange.

8,754 mg gaben 0,184 ccm N bei 15° und 759 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	5,5	5,8 %

4-Methoxy-4'-nitro-chalkon,

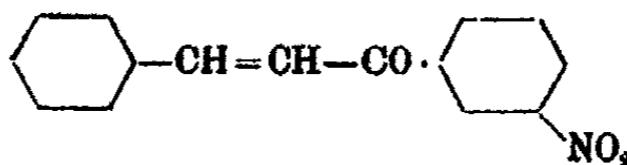


Auch hier erfolgte die Kondensation mit Anisaldehyd, wie bei der Benzaldehydverbindung angegeben. Das Chalkon kristallisiert aus Alkohol in intensiv gelben, feinen Nadeln, die bei 176—177° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

8,761 mg gaben 0,167 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3N$:		Gefunden:
N	4,9	5,2 %

3'-Nitrochalkon,



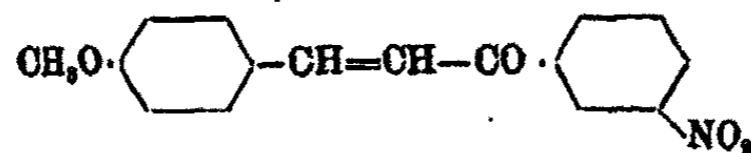
Die Kondensation von m-Nitroacetophenon¹⁾ mit Benzaldehyd wurde in methylalkoholischer Lösung durch frisch bereitetes Natriummethylat vorgenommen. Aus Alkohol fast weiße Krystalle. Schmp. 131°. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper orangestichig gelb.

0,139 g gaben 0,8625 g CO_2 und 0,0578 g H_2O .

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
C	71,1	71,15 %
H	4,4	4,85 "

¹⁾ Rupe, Braun u. v. Zembruski, Ber. 34, 3522 (1901); W. Dilthey u. Bloß, dies. Journ. 101, 209 (1921).

4-Methoxy-3'-nitro-chalkon,

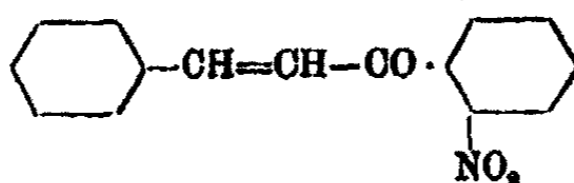


Aus m-Nitroacetophenon und Anisaldehyd in Methanol, wie oben, erhalten, bildet das Chalkon nach Umlösen aus Alkohol orange-gelbe Krystalle, die bei 171—172° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangestichig rot lösen.

0,1499 g gaben 6,9 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N:		Gefunden:
N	4,94	5,8 %

2'-Nitrochalkon,

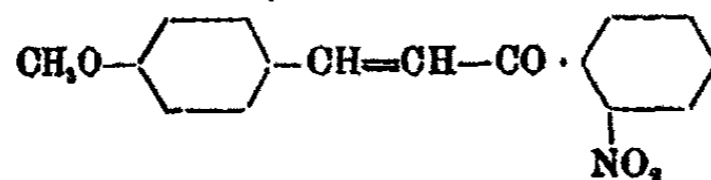


Die Kondensation von Benzaldehyd und o-Nitroacetophenon wurde in Methylalkohol bei Gegenwart von überschüssigem Natriummethylat vorgenommen. Das Nitrochalkon krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen Nadeln, die bei 128—129° schmelzen. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb.

0,10 g gaben 0,2607 g CO₂ und 0,0413 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ O ₃ N:		Gefunden:
C	71,1	71,12 %
H	4,4	4,8 „

4-Methoxy-2'-nitro-chalkon,

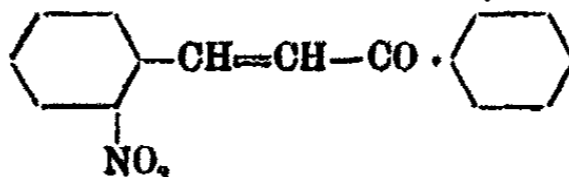


Aus o-Nitroacetophenon und Anisaldehyd entsprechend dem vorher beschriebenen dargestellt, bildet dieses Nitrochalkon auch nach dreimaligem Umlösen aus Methanol oder Ligroin braungelbe Krystalle, die bei 100° schmelzen. Der braune Ton erscheint oberflächlich, aber hartnäckig anhaftend. Die Halochromie mit konz. Schwefelsäure ist rotstichig orange.

0,1202 g gaben 0,2988 g CO₂ und 0,0521 g H₂O.
 0,1925 g „ 7,92 ccm N bei 17,5° und 760 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N:		Gefunden:
C	67,9	67,8 %
H	4,6	4,8 „
N	4,9	4,9 „

2-Nitro-chalkon,



Dieses Chalkon erhält man, besser als nach der Sorge-
 schen Vorschrift¹⁾, wenn man die Kondensation anstatt mit
 wäßrigem Alkali mit wenig Natriummethylat vornimmt. Die
 feinen, fast farblosen Nadeln schmelzen bei 125° zu grüner
 Schmelze und geben mit konz. Schwefelsäure sehr schwach
 grünlich gelbe Halochromie, die beim Stehen in Braun über-
 geht. Eine grünrote Fluoreszenz, die nach Sorge auftreten
 soll, konnte nicht beobachtet werden. Wenn bei längerem
 Stehen Fluoreszenz auftreten sollte, so ist diese das Resultat
 von Reaktionen in der Schwefelsäure (Pyryleniumkondensation?).

0,141 g gaben 6,8 ccm N bei 23° und 764 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ O ₂ N:		Gefunden:
N	5,5	5,6 %

¹⁾ Ber. 35, 1067 (1902).

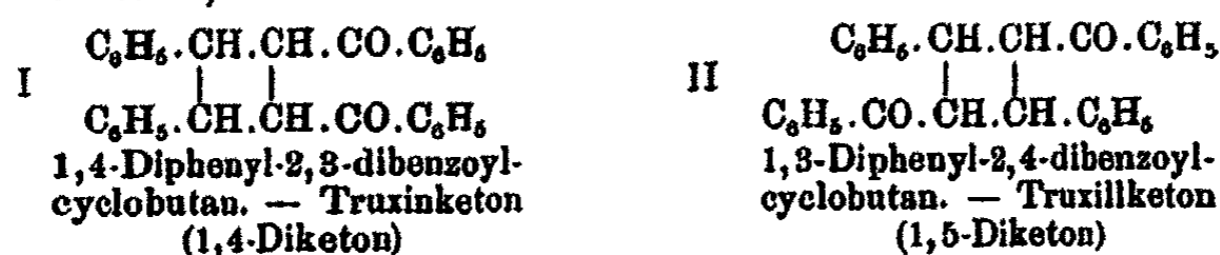
Mittteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

**Tautomerisierung der Chalkonsemicarbazone
durch Licht**Von **Hans Stobbe** und **Klara Bremer**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 29. Juli 1929)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, daß zahlreiche Chalkone vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$ zu Truxin- oder Truxillketonen photopolymerisiert werden. So entstehen z. B. bei der Belichtung des einfachsten Chalkons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, je nach den Versuchsbedingungen (Aggregatzustand, Wellenlänge des Lichtes usw.) drei wohlcharakterisierte Dimere A, B und C. A hat höchstwahrscheinlich die Formel I, B die Formel II.



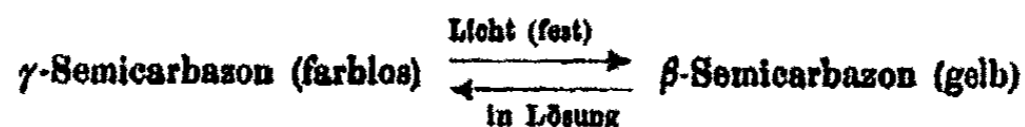
Aus dem p'-Methylchalkon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, wurden sogar vier Photodimere A, B, C und D gewonnen, von denen zwei dem Truxinketontyp, die beiden anderen dem Truxillketontyp zugehören dürften. Von anderen substituierten Chalkonen ist bisher immer nur je ein Photodimeres isoliert worden.

Im Gegensatz zu den Chalkonen ist beispielsweise das feste Anti-chalkon-oxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, abgesehen von geringen Spaltungen, so lichtbeständig, daß bisher keine Photopolymerisate erhalten werden konnten.²⁾

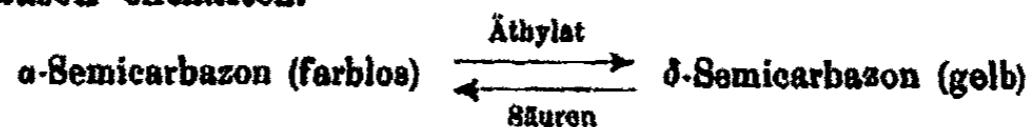
Bei der Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat auf das gelblichgrüne Chalkon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gewannen Morris

¹⁾ Dies. Journ. 123, 1 (1929).²⁾ Dies. Journ. 123, 21 (1929).

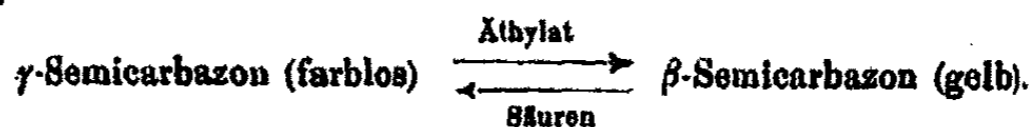
Heilbron und Forsyth James Wilson¹⁾ zwei farblose isomere Semicarbazone, das in Alkohol schwerer lösliche α -Semicarbazon (Schmp. 168°) und das leichter lösliche γ -Semicarbazon (Schmp. 179—180°). Das krystalline α -Semicarbazon werde im Sonnenlicht nicht verändert. Das feste γ -Semicarbazon bilde dagegen im Lichte ein tief gelbes β -Semicarbazon vom gleichen Schmelzpunkt, das aber beim Umkrystallisieren aus Alkohol wieder das farblose γ -Semicarbazon liefere:



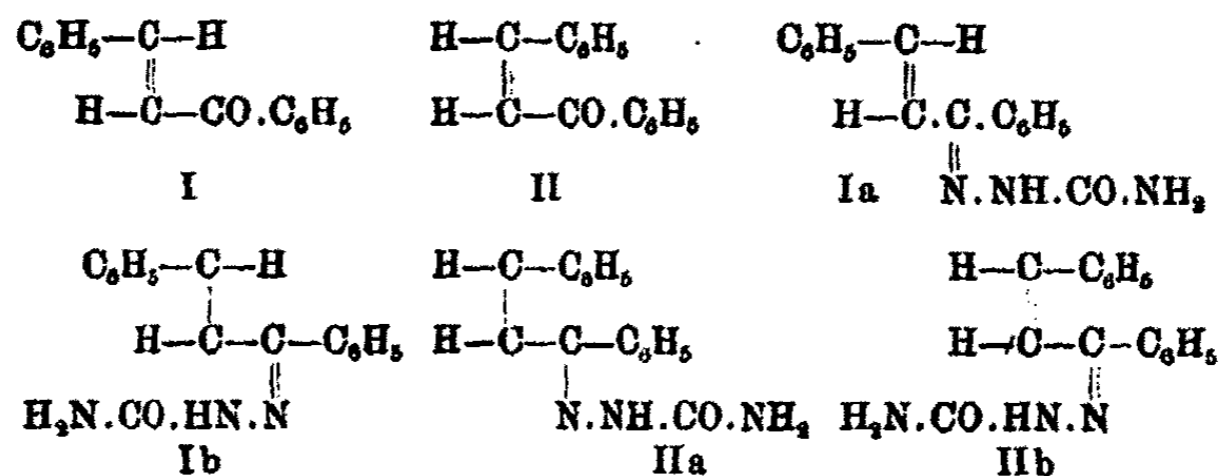
Mit alkoholischem Natriumäthylat bilden sowohl das α - wie das γ -Semicarbazon gelbe Lösungen, die beim Ansäuern wieder farblos werden und beim Einengen die ursprünglichen α - und γ -Semicarbazone auskrystallisieren lassen. Die gelbe alkoholisch-alkalische Lösung des α -Semicarbazons soll das gelbe δ -Semicarbazon, die gelbe Lösung des γ -Semicarbazons das sonst auf photochemischem Wege entstandene β -Semicarbazon enthalten.



und



Diese vier Semicarbazone seien nach Heilbron und Wilson stereoisomer im Sinne der Formeln Ia, Ib, IIa, IIb. — Ia und Ib sind abgeleitet von einem trans-Chalkon I; IIa und IIb dagegen von einem cis-Chalkon II.



¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 101, 1482 (1912); 103, 1504 (1913).

Dem lichtstabilen α -Semicarbazon wird — in Anlehnung an die Darlegungen von Forster und Zimmerli¹⁾ über die beiden stereoisomeren Campherchinone — die Formel Ib, dem δ -Semicarbazon die Formel Ia, dem lichtempfindlichen γ -Semicarbazon die Formel IIb und dem β -Semicarbazon die Formel IIa zugewiesen.

Um festzustellen, ob diese Semicarbazone außer der genannten Photoisomerisation auch noch eine Photopolymerisation erleiden, haben wir sie erneut hergestellt und für das α -Semicarbazon den Schmp. 163° und für das γ -Semicarbazon den Schmp. 178—180° normiert. Bei den mehrfach abgeänderten Belichtungsversuchen offenbarten die Semicarbazone die gleiche Abneigung zur Polymerisation²⁾, wie das Antichalkon-oxim.

Bezüglich der anderen photochemischen Erscheinungen haben wir den Angaben der beiden Forscher noch einiges hinzuzufügen. Das α -Semicarbazon erfährt bei längerer Bestrahlung an der Sonne oder an der Quarzquecksilberlampe eine schwache Gelbfärbung (Maximalfärbung nach etwa 15 Minuten). Im diffusen Tageslicht beginnt dieser Farbwechsel erst nach Verlauf von mehreren Wochen, ohne daß die Maximalfärbung hierbei erreicht wird. In absoluter Dunkelheit ist diese α -Form jahrelang beständig. Im Gegensatz hierzu werden die eben erst von der Mutterlauge befreiten Krystalle des γ -Semicarbazons im diffusen Tageslichte sofort citronengelb. In absoluter Dunkelheit bleibt aber auch diese γ -Form jahrelang farblos. — Sowohl die citronengelb gewordenen Krystalle der γ -Form, wie auch die gelblich gewordenen Krystalle der α -Form bilden beim Eintragen in Alkohol oder Chloroform farblose Lösungen, aus denen beim Einengen in absoluter Dunkelheit die farblosen, im Lichte wieder gelb werdenden Formen auskrystallisieren.

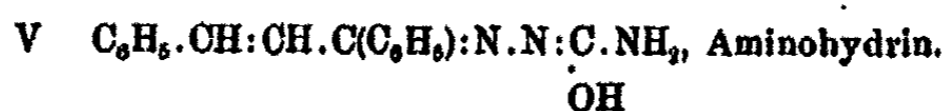
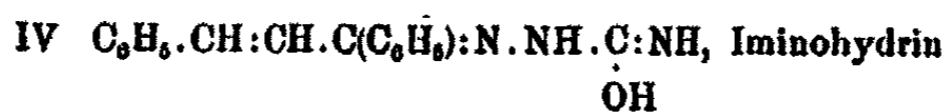
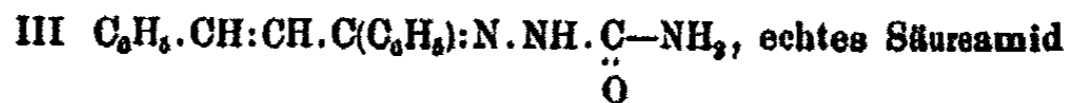
Außer mit alkoholischem Natriumäthylat oder Methylat liefern die Semicarbazone mit wäßriger Natronlauge und mit Piperidin gelbe Lösungen, von denen (gleiche Konzentrationen vorausgesetzt) die des α -Isomeren wesentlich dunkler sind als

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 97, (II), 2156 (1910).

²⁾ Vgl. dies. Journ. 123, 21 (1929).

die anderen. Beim Ansäuern der gelben Lösungen gewinnt man die ursprünglichen farblosen Krystalle wieder. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung bilden beide Semicarbazone orange bis braune Lösungen.

Diese Befunde führen zu der Annahme, daß die Chalkonsemicarbazone tautomer sind, also entweder als echte Säureamide (III) oder als Iminohydrine (IV), ja sogar als Aminohydrine (V) auftreten können:



Ihre Gelbfärbung in Natriumäthylatlösung beruht also nicht, wie Heilbron und Wilson annehmen, auf einer Stereoisomerisierung, sondern auf einer Salzbildung, die in jüngster Zeit von Hantzsch¹⁾ und seinen Schülern an vielen anderen, einfacher konstituierten Säureamiden optisch untersucht worden ist. Die gelben Salze haben also Formeln nach Typ IV und V. Da nun die korrespondierenden, bisher nicht isolierten Wasserstoffverbindungen, aller Erfahrung nach, auch gelb sein müssen, sind in den durch Belichtung gelb gewordenen Krystallen der ursprünglich farblosen α - und γ -Semicarbazone Gleichgewichtsgemische zwischen dem freien Amid und den Hydrinformen anzunehmen. Die farblosen und die schwach gelben bis citronengelben Krystalle würden sich demnach nur durch eine verschiedene Konzentration der Amid- und Hydrin(Enol)formen unterscheiden.

Wir stehen hier also vor einer photochemischen Isomerisierung oder Tautomerisierung von Säureamiden, die unseres Wissens bisher noch niemals beobachtet worden ist.

Die von uns aufgenommenen Absorptionsspektren der Semicarbazone in alkoholischer und in Natriumalkoholatlösung finden sich in Fig. 1.

¹⁾ Hantzsch, Ber. 34, 3147 (1901); v. Frank, Diss. Leipzig 1923; Dietze, Diss. Leipzig 1925; Schwedler, Diss. Leipzig 1927.

Die Endabsorption für 10 mm einer n/100 alkoholischen Lösung liegt für die α -Form (Kurve I) bei $1/\lambda = 2650$, für die γ -Form (Kurve III) bei $1/\lambda = 2800$. Die α -Form hat ein ganz abgeflachtes Band von $1/\lambda = 3000$ bis 4100 , die γ -Form ein etwas tieferes Band bei $1/\lambda = 3300$. Das höher schmelzende γ -Semicarbazon ist also das lichtdurchlässigere.

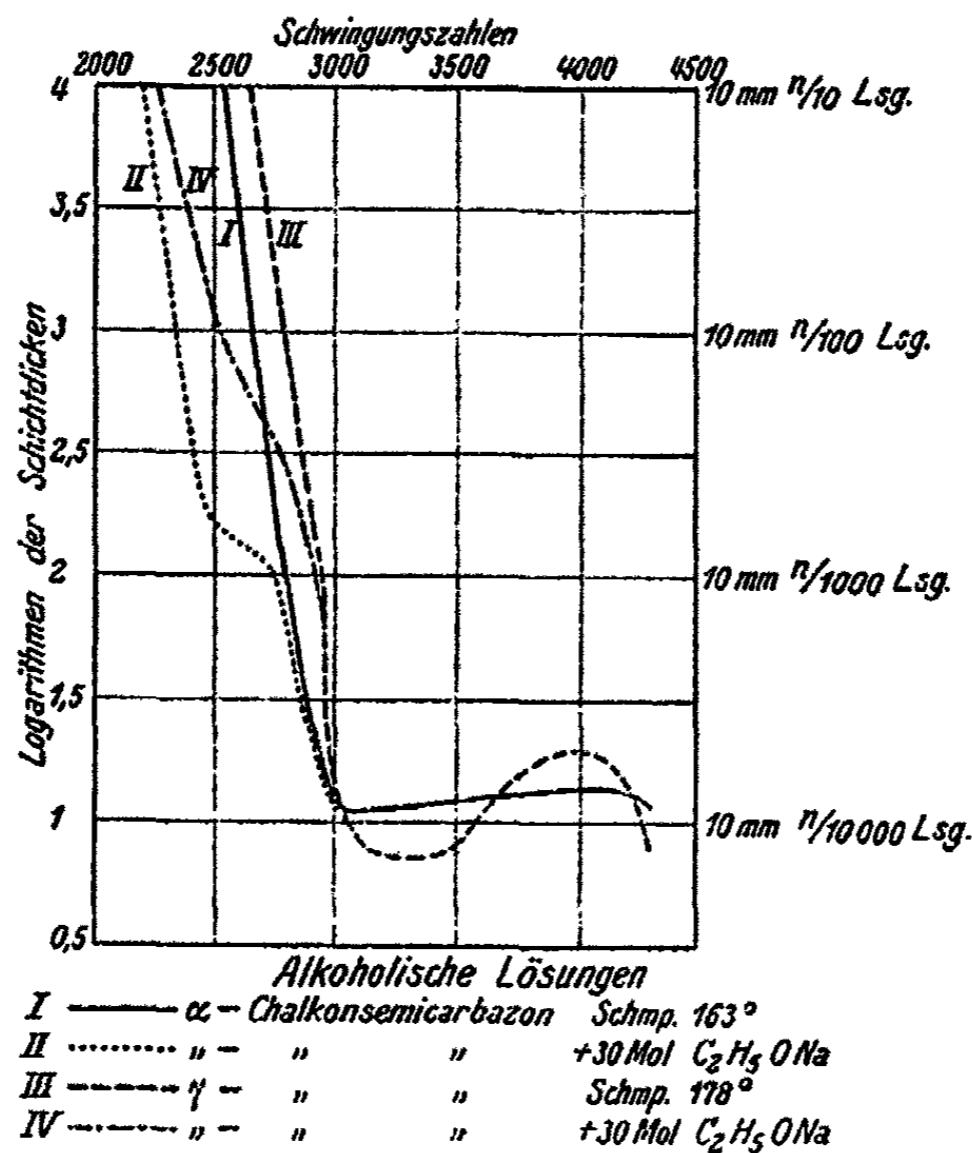


Fig. 1

Die Absorptionskurven der äthylhaltigen gelben Salzlösungen sind für die beiden Semicarbazone fast durchweg um gleiche Beträge nach dem Rot zu verschoben. Die Endabsorption für 10 mm einer n/100 gelben α -Semicarbazonlösung (Kurve II) liegt bei $1/\lambda = 2350$ und für die gelbe γ -Semicarbazonlösung (Kurve IV) bei $1/\lambda = 2525$. Die Salzbildung ist also bei beiden Semicarbazonen mit einer stark ausgeprägten Bathochromie verbunden.

Heilbron und Wilson haben Absorptionsspektren der beiden Semicarbazone in neutraler und in Natriumalkoholat-

lösungen aufgenommen. Sie meinen, daß ihre für verschiedene Natriumäthylat-Konzentrationen ermittelten diskontinuierlichen Absorptionskurven der gelben Isomeren auf eine Unstimmigkeit mit dem Beerschen Gesetze schließen lassen. Nach unserer Auffassung beruht die Nichtkontinuität ihrer Kurventeile auf der jeweiligen Änderung der Konzentration der Natriumsalze, d. h. auf der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen dem echten Säureamid und dem Salze der Imino- bzw. Aminohydrinform. —

Außer den Semicarbazonen (Ia und Ib) des einfachsten Chalkons wurden ferner noch die Semicarbazone von sieben weiteren kernsubstituierten Chalkonen in gleicher Richtung untersucht. Von diesen Chalkonen bilden nur zwei, das p-Methylchalkon (2), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und das p-Methoxychalkon (3), $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, je zwei isomere Semicarbazone, deren Schmelzpunkte in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Semicarbazone	Schwerer lösliche, lichtbeständigere α -Form	Leichter lösliche stark lichtempfindliche γ -Form
1a u. 1b. des Chalkons . . .	Schmp. 168°	Schmp. 178°
2a u. 2b. „ p-Methylchalkons	„ 198°	„ 185—187°
3a u. 3b. „ p-Methoxychalkons	„ 168°	„ 190°

Die Semicarbazone der zuletzt genannten beiden Chalkone zeigen in den verschiedenen Lichtarten genau dieselben Farbänderungen wie die des Chalkons selbst.

Von den anderen 5 Chalkonen, dem p'-Methylchalkon (4), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, dem p, p'-Dimethylchalkon (5), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, dem p-Methoxy-p'-methylchalkon (6), $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, dem p, p'-Dimethoxychalkon (7), $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, und dem Methylen-3,4-dioxychalkon, $(\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist bisher nur je ein Semicarbazon gewonnen, das nach seinem photochemischen Verhalten entweder der α - oder der γ -Reihe zugeordnet worden ist.

Semicarbazone	Lichtbeständige α-Form	Stark lichtempfindliche γ-Form	Farbe		
			vor der Belichtung	nach kurzem Verweilen im diffusen Tageslicht	nach Bestrah- lung mit U.V.-Licht (15 Min.)
4. des p'-Methylchalkons	—	Schmp. 177—174°	farblos	grünlich- gelb	grünlich- gelb
5. des p,p'-Dimethylchalkons	—	Schmp. 186—187°	„	desgl.	desgl.
6. des p-Methoxy-p'-methylchalkons	Schmp. 184—186°	—	„	unver- ändert	schwach gelb
7. des p,p'-Dimethoxychalkons	Schmp. 177—178°	—	„	desgl.	desgl.
8. des Methylene-3,4-dioxychalkons	Schmp. 208—205°	—	„	desgl.	ganz schwach bräunlich

Zur Ergänzung sei angeführt, daß die in absoluter Dunkelheit hergestellten, farblosen Semicarbazone 4 und 5 im diffusen Tageslichte schon in wenigen Minuten die grünlichgelbe Farbe annehmen, die sich bei darauffolgender Bestrahlung mit dem Lichte der Quarzquecksilberlampe im Laufe von 15 Min. nicht mehr vertieft. Hieraus folgt, daß das Maximum der Isomerisierung zur Hydrinform, d. h. die Einstellung des Gleichgewichtes $\text{Amid} \rightleftharpoons \text{Hydrin}$, mit großer Geschwindigkeit verläuft. Im Gegensatz dazu erleiden die Semicarbazone 6 und 7 bei monatelangem Verweilen im diffusen Tageslichte keine Farbänderung; sie erhalten aber bei Bestrahlung mit U.V.-Licht schon in 15 Minuten ihre schwach gelbliche Maximalfärbung. Hieraus ergibt sich, daß die Enolisierung bei diesen beiden Semicarbazonen 6 und 7 viel langsamer erfolgt als bei 4 und 5. Das Semicarbazone 8 ist noch lichtbeständiger als die vorausgehenden.

Diese sehr bedeutsamen Unterschiede waren maßgebend für die Einordnung der Semicarbazone 4—8 in die beim einfachsten Chalkon genauer geschilderten beiden Reihen des α- und γ-Typs.

Um die Ursache dieses besonderen photochemischen Verhaltens zu ergründen und um etwaige Beziehungen zu der Konstitution dieser Verbindungen aufzufinden, haben wir zu-

Semicarbazone der Ketone	Schmp.	Farbe		
		vor der Belichtung	nach kurzem Verweilen im diffusen Tageslicht	nach Bestrah- lung mit U.V.-Licht (15 Min.)
9. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Dihydrochalkon ¹⁾	143°	farblos	farblos	farblos
10. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4$ $\cdot CH_3$, p'-Methyldihydro- chalkon ²⁾	185—187°	"	"	"
11. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ $\cdot C_6H_5$, p-Methoxydihydro- chalkon ³⁾	118—120°	"	"	"
12. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$, Benzalacetone ⁴⁾	185°	farblos	—	—
13. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH$ $\cdot C_6H_5$, Dibenzalacetone ⁵⁾	178—179°	"	grünlich gelb	grünlich gelb
14. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH$ $\cdot CO \cdot CH_3$, Cinnamyliden- acetone ⁶⁾	186°	"	tieforange	tieforange
15. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, Aceto- phenon ⁷⁾	198°	farblos	farblos	farblos
16. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Benzo- phenon ⁸⁾	164—165°	"	"	"
17. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Dibenzylketone ⁹⁾	145—146°	farblos	farblos	farblos
18. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, Aceton ¹⁰⁾	187°	farblos	farblos	farblos
19. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Me- thyl-äthylketone ¹¹⁾	185—186°	"	"	"
20. $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $\cdot CO \cdot CH_3$, Methylhepte- non ¹²⁾	131—132°	"	"	"

¹⁾ Jacobson u. Ghosh, Journ. Chem. Soc. London 107 (II), 962 (1915).

²⁾ Diese Abhandlung S. 256.

³⁾ C. Bargellini u. Leda Bini, Gazz. Chim. Ital. 117, 435 (1911).

⁴⁾ Rupe u. Schlochoff, Ber. 36, 4381 (1903).

⁵⁾ Niedenzu, Diss. Leipzig 1901.

⁶⁾ Rupe u. Schlochoff, Ber. 36, 4381 (1903).

⁷⁾ Stöbbe, Ann. Chem. 308, 123 (1899).

⁸⁾ Borsche u. Merkwitz, Ber. 37, 3180 (1904).

⁹⁾ Wedekind, Ber. 34, 2076 (1901).

¹⁰⁾ Thiele u. Stange, Ann. Chem. 283, 19 (1894).

¹¹⁾ M. Scholtz, Ber. 29, 610 (1896).

¹²⁾ Ipatiew, Ber. 34, 595 (1901).

nächst die Semicarbazone von drei Dihydrochalkonen, vom Dihydrochalkon (9), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, vom p'-Methyldihydrochalkon (10), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und vom p-Methoxy-dihydrochalkon (11), $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, ferner auch die Semicarbazone anderer ungesättigter und gesättigter Ketone der aromatischen und der aliphatischen Reihe in gleicher Richtung geprüft (vgl. vorstehende Tabelle).

Die Tabelle lehrt, daß die Dihydrochalkonsemicarbazone (9, 10 und 11), im Gegensatz zu den korrespondierenden Chalkonsemicarbazonen (1, 4 und 8) im diffusen Tageslicht und im U.V.-Licht farblos bleiben, also keine mit Farbänderung verknüpfte Isomerisierung erfahren. Das gleiche wiederholt sich bei der Gegenüberstellung der Arylidenaceton-semicarbazone (12, 13 und 14) mit den zuletzt genannten Semicarbazonen der einfacheren Ketone (15—20). Nur die Semicarbazone der ungesättigten Ketone $Ar \cdot CH:CH \cdot CO \cdot R$ neigen zur äußerlich sichtbaren photochemischen Isomerisierung. Die Tautomerisierung ist also vornehmlich bedingt durch das Vorhandensein einer oder mehrerer konjugierter Äthylenlücken.

Verhalten der oben genannten zwanzig Semicarbazone gegen Natriummethylatlösung

Einige dieser durchweg farblosen Ketonlösungen bleiben bei Zusatz von alkoholischer Natriummethylatlösung farblos, andere werden gelb. Zur Feststellung der verschiedenen gelben Färbungen der Natriumsalze diente eine Vergleichsskala mit fünf verschiedenen Tönen (I hellgelb, V dunkelgelb, II, III und IV mit dazwischen liegenden Tönen). Die verwendeten Lösungen hatten folgende Konzentrationen. 0,01 g Semicarbazone in 8 ccm Methylalkohol + Natriummethylat. (100 ccm Methylalkohol enthielten 4 g Natrium.) (Vgl. nachstehende Tabelle.)

Das Ergebnis dieser Versuche kennzeichnet sich als eine vollkommene Parallele mit dem photochemischen Verhalten der Semicarbazone. Auch hier bilden sich farbige Enolsalze nur bei den Semicarbazonen der ungesättigten Ketone (Chalkone 1—8 und Arylidenacetone 12—14). Die Semicarbazone der Dihydrochalkone (9—11) und der einfacheren gesättigten Ketone (15—20) bleiben in Natriumalkoholatlösung farblos. Ob die zuletzt genannten Lösungen farblose Enolsalze enthalten, wird

Semicarbazone der Ketone	+10 Tropfen Methylat	+30 Tropfen Methylat	+50 Tropfen Methylat	+70 Tropfen Methylat
1a. Chalkon (α)	II	III	III	IV
1b. " (γ)	I	II	II	II
2a. p-Methylchalkon (α)	II	III	III	III
2b. " (γ)	I	II	II	II
3a. p-Methoxychalkon (α)	II	III	III	III
3b. " (γ)	I	I	I	II
4. p'-Methylchalkon	II	III	III	III
5. p,p'-Dimethylchalkon	II	III	III	III
6. p-Methoxy-p'-methyl- chalkon	II	III	III	III
7. p,p'-Dimethoxychalkon	II	III	III	III
8. Methylen-3,4-dioxychal- kon	II	III	III	III
9. Dihydrochalkon	farblos	farblos	farblos	farblos
10. p'-Methyl-dihydrochalkon	"	"	"	"
11. p-Methoxy-dihydrochalkon	"	"	"	"
12. Benzalacetone	farblos	I	I	I
13. Dibenzalacetone	III	IV	V	V
14. Cinnamylidenacetone	II	III	IV	IV
15. Acetophenone	farblos	farblos	farblos	farblos
16. Benzophenone	"	"	"	"
17. Dibenzyl-ketone	farblos	farblos	farblos	farblos
18. Acetone	farblos	farblos	farblos	farblos
19. Methyläthyl-ketone	"	"	"	"
20. Methylheptenone	"	"	"	"

die bereits begonnene optische Untersuchung lehren. Wir haben vorläufig nur die Lichtabsorptionen der isomeren α - und γ -p-Methylchalkonsemicarbazone und deren Natriumsalze bestimmt (Fig. 2).

Diese Kurven bilden ein vollkommenes Analogon zu den Kurven der Chalkonsemicarbazone und ihrer Salze (Fig. 1). Auch hier in höheren Konzentrationen eine Verschiebung der Endabsorption der Natriumsalze nach dem Roten. Bemerkenswert ist, daß die Salzlösungen der γ -Semicarbazone der drei Chalkone 1b, 2b, 3b, gleiche Konzentration vorausgesetzt, durchweg hellere Salzlösungen bilden als die korrespondierenden α -Chalkonsemicarbazone 1a, 2a, 3a. Hier bilden also die lichtempfindlicheren γ -Semicarbazone die helleren Salzlösungen, während die lichtempfindlichen freien γ -Semi-

carbazone bei der Belichtung in fester Form tiefer farbige Isomere liefern; Hinweise auf abweichende Gleichgewichtseinstellung in den Lösungen und in den Krystallen der Semicarbazone.

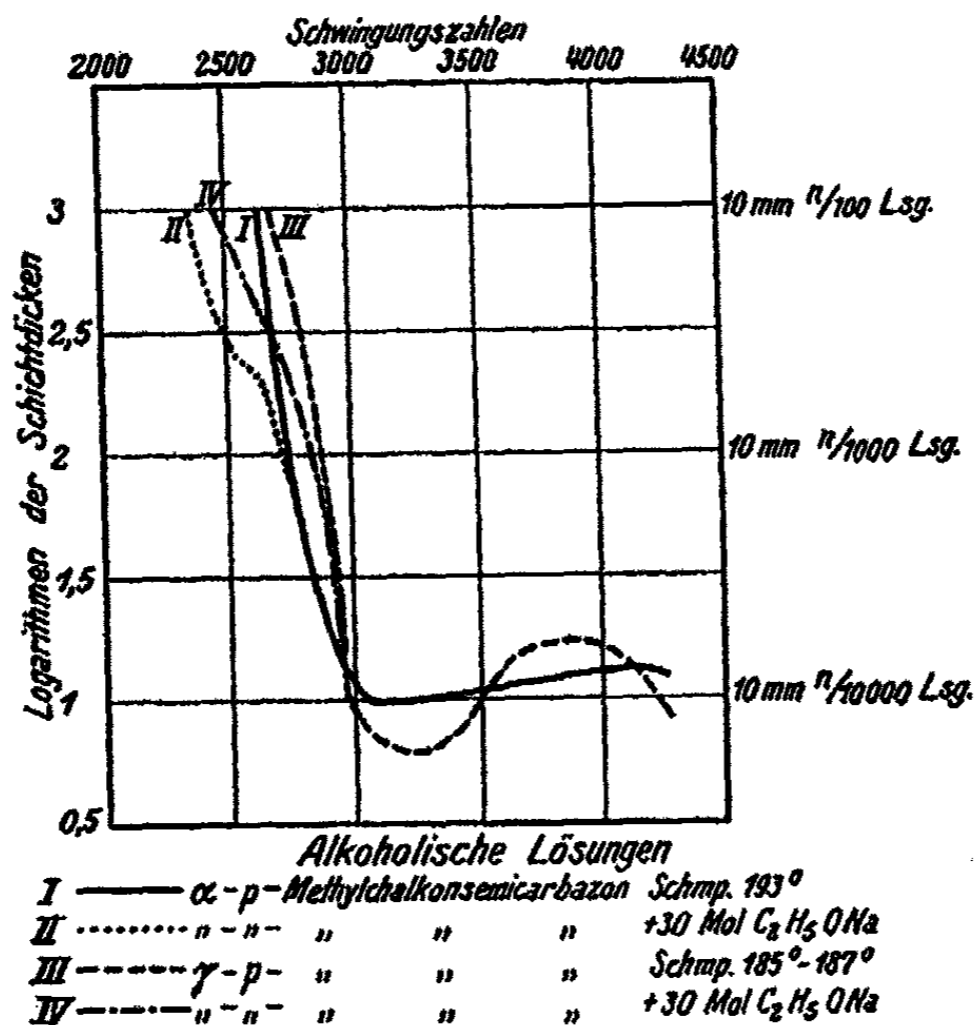


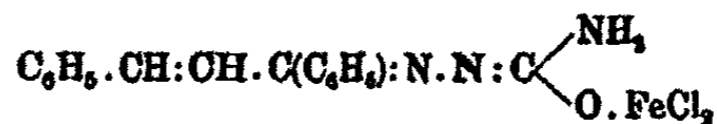
Fig. 2

Verhalten der oben genannten zwanzig Semicarbazone gegen alkoholische Eisenchloridlösung

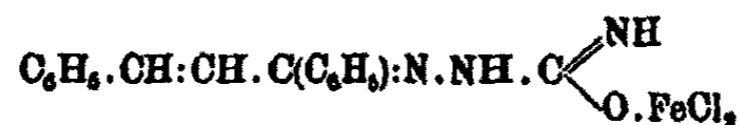
Eine vorläufige Orientierung lehrte, daß bei Zugabe alkoholischen Eisenchlorids zu alkoholischen Lösungen der Chalkon- und anderer Ketonsemicarbazone charakteristische Färbungen auftreten. Um die verschiedenen Farbänderungen vergleichen zu können, haben wir für zweckmäßig befunden, eine alkoholische Lösung von 0,01 g Semicarbazon in 6 ccm Alkohol mit 40 Tropfen einer alkoholischen Eisenchloridlösung zu versetzen. (1 Tropfen alkoholische Eisenchloridlösung enthält 0,0006 g $FeCl_3$.) Eine Vergleichslösung von 6 ccm absoluten Alkohols + 40 Tropfen Eisenchloridlösung ist schwach hellgelb. Die alkoholischen Semicarbazonlösungen sind farblos.

Semicarbazone der Ketone	Farbe + 40 Tropfen Eisenchloridlösung
1a. Chalkon (α)	dunkelorange
1b. " (γ)	tief dunkelorange
2a. p-Methylchalkon (α)	dunkelorange
2b. " (γ)	tief dunkelorange
3a. p-Methoxychalkon (α)	" "
3b. " (γ)	braunschwarz
4. p'-Methylchalkon	dunkelorange
5. p,p'-Dimethylchalkon	"
6. p-Methoxy-p-methylchalkon	"
7. p,p'-Dimethoxychalkon	"
8. Methylen-3,4-dioxychalkon	"
9. Dihydrochalkon	orange-rötlich
10. p'-Methyldihydrochalkon	orange
11. p-Methoxydihydrochalkon	orange-rötlich
12. Benzalacetone	dunkelrotbraun
13. Dibenzalacetone	"
14. Cinnamylidenacetone	braunschwarz
15. Acetophenone	orange
16. Benzophenone	hellorange
17. Dibenzylketone	"
18. Aceton	"
19. Methyl-äthyl-ketone	"
20. Methylheptenone	"

Alle oben angegebenen Semicarbazone liefern farbige Eisensalze. Die Chalkone orange bis rötliche Salze, das p-Methoxychalkon (γ) ein braunschwarzes, das Benzalacetone und Dibenzalacetone dunkelrotbraune, die anderen meist hellorange Salze. Auch hier ist bei dem Übergang der ungesättigten zu den gesättigten Ketonsemicarbazonen in Parallele zu dem Verhalten gegen Licht und Natriumalkoholat eine Hypsochromie zu erkennen. Welcher Art diese Salze sind, soll dahingestellt bleiben. Sie könnten entweder Eisenenolate, z. B.



oder



sein, oder aber auch Molekülverbindungen, die dem von Barbieri¹⁾ aus Harnstoff und Eisenchlorid erhaltenen Hexaharn-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1913, II, 1034.

stoffeisenchlorid, $6(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$, FeCl_3 , $3\text{H}_2\text{O}$ entsprechen würden. Da letzteres Salz aber farblos ist, scheint die Annahme des Vorliegens von Eisenenolaten den Vorzug zu haben.

Wir gedenken auch hier ebenso wie bei den Chalkonsemicarbazon-natriumenolaten usw. die Untersuchung fortzusetzen.

Beschreibung der Versuche

α - und γ -Semicarbazone des Chalkons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$

Darstellung nach Heilbron und Wilson¹⁾ mit der Änderung, daß die Trennung der Isomeren durch mehrfache fraktionierte Krystallisation aus Alkohol erreicht wurde.

α - und γ -Semicarbazon des p-Methylchalkons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$

Beim Mischen heißer Lösungen von 4,5 g p-Methylchalkon in 50 ccm Alkohol und 5,8 g Semicarbazidchlorhydrat in 10 ccm Wasser vertiefte sich die grünlich-gelbe Lösungsfarbe des Ketons. Nach Zusatz von 4,9 g Kaliumacetat in 25 ccm Alkohol schieden sich unter allmählicher Aufhellung reichliche Mengen farbloser Krystalle aus. Es war vorteilhaft, nach der Vermischung der Reaktionskomponenten noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad zu erwärmen, da bei zu schnellem Abkühlen das unveränderte Keton wieder auskrystallisierte. Nach 24 Stdn. wurde abfiltriert. Die anfangs farblosen Krystalle färbten sich schon auf dem Filter hellgelb. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol konnten 2 Krystallfraktionen erhalten werden:

1. (Hauptanteil): farblose Nadeln des α -Semicarbazons (Schmelzpunkt 192 — 193°), die im diffusen Tageslicht längere Zeit farblos bleiben.

5,22 mg gaben 0,682 ccm N bei 753 mm und 21° .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}_3$:	Gefunden:
N 15,05	15,03 %

2. (geringerer Anteil): farblose Nadeln des γ -Semicarbazons, Schmp. 185 — 187° . Sie werden im diffusen Tageslicht schon auf dem Filter intensiv gelb:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 101 (II), 1482 (1912).

8,85 mg gaben 0,496 ccm N bei 758 mm und 19°.

Berechnet für $C_{17}H_{17}ON_2$:		Gefunden:
N	15,05	14,92 %

γ -Semicarbazon des p'-Methylchalkons,
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Darstellung wie oben. Das p'-Methylchalkonsemicarbazon krystallisiert aus einer farblosen alkoholischen Lösung in farblosen Nadelchen, Schmp. 172—174°. Sie färben sich im diffusen Tageslicht schnell grünlich-gelb.

4,220 mg gaben 0,545 ccm N bei 758 mm und 19°.

Berechnet für $C_{17}H_{17}ON_2$:		Gefunden:
N	15,05	14,96 %

γ -Semicarbazon des p,p'-Dimethylchalkons,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH:CH \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Darstellung wie oben. Farblose, durchsichtige Krystalldrüsen, Schmp. 186—187° (aus absolutem Alkohol).

4,840 mg gaben 0,539 ccm N bei 754 mm und 11°.

Berechnet für $C_{18}H_{18}ON_2$:		Gefunden:
N	14,88	14,81 %

Sie werden beim Stehen im diffusen Tageslicht schnell grünlich-gelb.

α - und γ -Semicarbazone des p-Methoxychalkons,
 $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Unter den von A. Hensel hergestellten Präparaten befand sich ein (in ihrer Abhandlung¹⁾ nicht erwähntes) Semicarbazon des p-Methoxychalkons, gelbe, derbe Krystalldrüsen, Schmp. 190°. Sie wurden von siedendem absolutem Alkohol leicht aufgenommen und fielen beim Erkalten der entstandenen farblosen Lösung als farblose Krystalle vom oben angegebenen Schmelzpunkt aus.

4,803 mg gaben 0,508 ccm N bei 753 mm und 19°.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N_2$:		Gefunden:
N	14,23	13,88 %

Beim Stehen im diffusen Tageslicht nahmen sie schnell wieder den ursprünglichen gelben Farbton an. Ein Teil der

¹⁾ Ber. 59, 2254 (1926).

beim Umkrystallisieren erhaltenen farblosen Krystalle wurde im Dunkeln aufbewahrt. Nach 2 Jahren waren sie farblos geblieben. Dieses Verhalten des p-Methoxychalkonsemicarbazons, das dem der γ -Form des Chalkonsemicarbazons entspricht, veranlaßte zur Prüfung, ob das p-Methoxychalkon mit Semicarbazidchlorhydrat auch ein der α -Form entsprechendes lichtbeständiges farbloses α -Semicarbazon liefern würde.

Darstellung. Bei der Vermischung heißer alkoholischer Lösungen von 1 Mol. Keton, $2\frac{1}{2}$ Mol. Semicarbazidchlorhydrat und $2\frac{1}{2}$ Mol. Kaliumacetat schied sich im Laufe einer halben Stunde unter Aufhellung des Reaktionsgemisches das α -Semicarbazon aus. Nach dem Absaugen wurden farblose Krystalle, Schmp. 168° (aus Alkohol), erhalten.

4,800 mg gaben 0,509 ccm N bei 755 mm und 20° .

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N_3$:		Gefunden:
N	14,28	13,70 %

Sie blieben auch nach längerem Stehen im diffusen Tageslicht farblos, entsprechen also dem Verhalten der α -Form des Chalkonsemicarbazons und der α -Form des p-Methylchalkonsemicarbazons. — Aus der Mutterlauge konnten beim Eindampfen farblose, im diffusen Tageslicht schnell gelb werdende Krystalldrusen, Schmp. 188 — 190° (aus Alkohol), gewonnen werden, die identisch befunden wurden mit den von A. Hensel stammenden γ -Semicarbazonkrystallen (Mischschmelzprobe).

α -Semicarbazon des p-Methoxy-p'-methylchalkons,
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Darstellung wie oben. Farblose Krystalle, Schmp. 184° bis 186° (aus absolutem Alkohol).

4,450 mg gaben 0,518 ccm N bei 755 mm und 20° .

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N_3$:		Gefunden:
N	13,59	13,35 %

Die farblosen Krystalle nehmen erst nach längerem Stehen im Sonnenlicht einen schwach gelblichen Ton an.

α -Semicarbazon des p,p'-Dimethoxychalkons,
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Darstellung wie oben. Farblose Krystalle, Schmp. 177° bis 178° (aus absolutem Alkohol):

4,505 mg gaben 0,478 ccm N bei 768 mm und 19°.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_2N_2$:	Gefunden:
N 12,92	12,46 %

Die Krystalle bleiben im diffusen Tageslicht farblos.

α -Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxychalkons,
 $(CH_2 \cdot O_2) \cdot C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Versuche, das Semicarbazon des Methylen-3,4-dioxychalkons nach der für die anderen Chalkonsemicarbazone gegebenen Vorschrift in alkoholischer Lösung zu erhalten, führten nur zu einer geringen Ausbeute an farblosen, filzigen Nadelchen des Semicarbazons, Schmp. 203—205° (aus absolutem Alkohol).

4,480 mg gaben 0,520 ccm N bei 768 mm und 21°.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 18,57	18,86 %

Meistens krystallisierte nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches das unveränderte Keton in Form hellgelber Blättchen oder Nadelchen aus. Eine bessere Ausbeute an Methylen-3,4-dioxychalkonsemicarbazon erhält man in essigsaurer Lösung.

Semicarbazon des p'-Methyldihydrochalkons,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Farblose Blättchen mit Perlmutterglanz, Schmp. 135° bis 137° (aus Alkohol).

4,935 mg gaben 0,608 ccm N bei 768 mm und 19°.

Berechnet für $C_{17}H_{19}ON_2$:	Gefunden:
N 14,94	14,46 %

Im Tageslicht beständig.

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

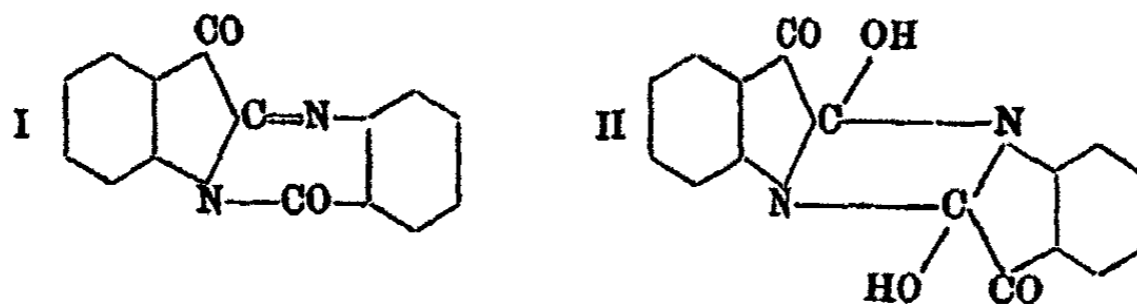
Über α - und β -Isatol

Von Gustav Heller und Alfred Siller

(Eingegangen am 3. August 1929)

Die weitere Untersuchung des von G. Heller erhaltenen α -Isatols und der später¹⁾ dargestellten β -Verbindung hat einerseits aus äußeren Gründen eine Verzögerung erfahren, dann aber auch dadurch, daß es nicht gelungen war, Derivate zu gewinnen und damit das Molekulargewicht der Substanz endgültig festzustellen. Diese Lücke ist nunmehr beim α -Isatol ausgefüllt worden.

Durch vorsichtige Acylierung mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure wurde eine Acetylverbindung erhalten, welche die Trimolarität der Verbindung unzweideutig erwies, da sie im dreifachen Molekül eine Acetylgruppe enthält und auch ein entsprechendes Molekulargewicht in Campher ergab. Durch Oxydation mit Chromtrioxyd bei Zimmertemperatur geht α -Isatol in das Friedlaendersche Anhydroisatinanthranilid I über.



Bestimmte Schlüsse über die Konstitution des α -Isatols lassen sich aus dieser Tatsache nicht ziehen. Doch begegnet sich die Feststellung mit einer neuen Beobachtung beim β -Isatol. Die Darstellung letzterer Substanz hatte bei der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 110, 288 (1925).

Wiederaufnahme der Versuche häufige Mißerfolge¹⁾ zu verzeichnen, so daß die Untersuchung nicht mit der gewünschten Vollständigkeit durchgeführt werden konnte. Es gelang aber, das durch Erhitzen des β -Isatols mit Eisessig früher erhaltene Hauptzersetzungsprodukt in reinem Zustande zu isolieren und durch seine Ähnlichkeit mit dem von Baeyer zuerst erhaltenen Methylisatoid (Isatoid-O-Methyläther) als das einfachste Isatoid II zu charakterisieren. Analog der Beobachtung von G. Heller beim Methylisatoid gibt das Isatoid selbst ebenfalls mineralisaurer Salze und geht beim Stehen der alkalischen Lösung in die erwähnte Friedlaendersche Verbindung über.²⁾ Da somit das β -Isatol als Derivat des Isatoids erscheint und nach früherer Beobachtung durch längeres Erhitzen der alkoholischen Lösung in die α -Verbindung übergeht, so wird man auch letztere wohl als Isatoidderivat ansehen dürfen. Berechnet man unter diesem Gesichtspunkt die bei der Oxydation des α -Isatols erhaltene Ausbeute an Anhydroverbindung, wovon 48% der angewandten Substanz entstanden, indem man annimmt, daß einer der drei Isatinreste abgelöst wird, so ergibt sich ein Ertrag von 85,4% der Theorie. Unter denselben

¹⁾ Ich habe daher — da auch weiterhin im Laboratorium von A. Hantzsch nur mißlungene Versuche zur Reindarstellung der Isatole zu verzeichnen waren — (siehe dies. Journ. [2] 110, 287, Anm. 1), Herrn Geheimrat C. Paal gebeten, ein ihm vorgelegtes Präparat von β -Isatol zu kontrollieren, worüber er folgendes aussagt: „Die Angaben von G. Heller und R. Fuchs über den Schmelzpunkt des Isatols und sein Verhalten gegen Alkali und Säure sind zutreffend.“

²⁾ Unsere Versuche treffen hier mit einem Ergebnis zusammen, welches im Laboratorium von A. Hantzsch durch Herrn Kroeger gefunden wurde, dessen Arbeit mir vorgelegen hat. Wie früher von A. Hantzsch beschrieben wurde [Ber. 58, 689 (1925)], ist das bei Zimmertemperatur erhaltene Umsetzungsprodukt von Isatinsilber mit Benzoylchlorid, aus dem G. Heller und R. Fuchs β -Isatol erhalten haben, direkt mit Eisessig erhitzt worden, wobei nach der diesseitigen früheren Mitteilung mehrere Substanzen entstehen, darunter, wie oben erwähnt, Isatoid. Dieses Gemenge ist von Hantzsch über ein Silbersalz gereinigt und dann als „völlig rein“ mit dem Schmp. 178° (bei raschem Erhitzen 182°) befunden worden, während unser reines Isatoid bei 210° bis 211° schmilzt. Immerhin enthielt das Präparat von Hantzsch und Kroeger Isatoid, da sie mit Alkali ebenso wie wir aus der reinen Substanz beim Stehen Anhydroisatinanthranilid erhielten.

Bedingungen lieferte β -Isatol nur etwa 50% der Theorie des gleichen Oxydationsproduktes; auch Acetyl- α -isatol geht mit Chromsäure in die Friedlaendersche Verbindung über.

Beschreibung der Versuche

Acetyl-(α)-Isatol

0,2 g α -Isatol wurden mit 2 g Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure eine Stunde im Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser verrührt, bis das Produkt krystallinisch geworden war. Man behandelte die filtrierte Substanz dann mit ziemlich verdünnter Natronlauge, filtrierte nochmals, wusch mit Wasser nach und zog das getrocknete Präparat zunächst mit wenig schwach erwärmtem Eisessig aus. Der Rückstand wurde in warmem Aceton gelöst und mit Ligroin versetzt. Die Verbindung krystallisiert in gelben Nadeln aus, die oberhalb 235° sich bräunen und sintern und bei 245—246° unter Zersetzung schmelzen; ist im allgemeinen leicht löslich.

0,1126 g gaben 8,85 ccm N bei 22° und 756 mm.

4,2 mg in 83 mg Campher gaben eine Erniedrigung von 4°, 5,2 mg in 98,7 mg von 4,5°.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_7N_3$:		Gefunden:
N	8,7	9,05%
Mol.-Gew.	488	506, 498.

Wird die Substanz in Eisessig mit etwas Salzsäure eine Stunde im Wasserbade erhitzt, so erfolgt bald Rotfärbung und durch Zugabe von wenig Wasser läßt sich α -Isatol zurück-erhalten.

Oxydation des α -Isatols mit Chromtrioxyd

0,5 g α -Isatol wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert, 1,5 g Chromtrioxyd in Essigsäure zugegeben und unter zeitweiligem Rühren mehrere Tage stehen gelassen, bis nach erfolgter Lösung die Ausscheidung des Oxydationsproduktes nicht mehr zunahm. 0,24 g, durch Zusatz von Wasser zur Mutterlauge, läßt sich die Ausbeute noch etwas steigern. Die Verbindung erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig

als reines Anhydroisatinanthranilid.¹⁾ Aus 0,18 g Acetylisatol wurden bei der Oxydation unter gleichen Bedingungen 0,028 g Anhydroverbindung erhalten.

Versuche mit β -Isatol

In der früher²⁾ angegebenen Weise erhitzte man nochmals 0,6 g reines β -Isatol mit 10 g Eisessig; die nach längerem Stehen erhaltene Krystallisation wurde wie früher aufgearbeitet und die Substanz vom Schmp. 210—211° wieder erhalten, welche sich als einfachstes Isatoid erwies.

Die Verbindung löst sich in konz. Salzsäure langsam mit rötlichgelber Farbe und scheidet dann ein fast farbloses salzsaures Salz ab. Beim Stehen der gelblichroten alkalischen Lösung bildet sich Anhydroisatinanthranilid. Diese charakteristischen Eigenschaften zeigt auch das Methylisatoid (Isatoid-O-Methyläther).³⁾

8,881 mg gaben 0,806 ccm N bei 20° und 758 mm.

8,1 mg in 86,2 mg Campher gaben eine Erniedrigung von 11,5°,
4 mg in 31,7 mg von 16,5°.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,52	9,6%
Mol.-Gew.	294	298, 306.

Als 0,1 g β -Isatol unter denselben Bedingungen, wie die α -Verbindung, mit Chromtrioxyd in Eisessig oxydiert wurden, erhielt man 50% der Theorie an Anhydroisatinanthranilid.

Mit der Aufklärung der Struktur des Isatols sind jetzt die Mehrzahl der Fälle von Isomerie, welche mich dazu geführt hatten, den Begriff der Strukturassoziation⁴⁾ aufzustellen, in anderer Weise geklärt worden.

Das sogenannte γ -Keto hydrochinaldin ist nicht isomer dem γ -Oxychinaldin, sondern Chinaldin-N-Oxyd⁵⁾ und das Benzoisopyrazolon ist nicht dem *o*-Hydrazinobenzoessäureanhydrid

¹⁾ Ber. 48, 1841 (1915).

²⁾ Dies. Journ. [2] 110, 287 (1925).

³⁾ Ber. 53, 1546 (1920).

⁴⁾ Ber. 56, 1595 (1923); Angew. Chem. 36, 351 (1923).

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 118, 138 (1927).

(3-Keto-1,8-dihydroindazol) isomer, sondern Di-(anthranilsäure, hydrazid.¹⁾)

Es bleibt nur noch die weniger scharf hervortretende Isomerie beim 3-Oxy-2-phenylindazol und der als 3-Keto-2-phenyl-1,8-dihydrobenzol bezeichneten Verbindung, bei der im Gegensatz zu den vorhin erwähnten Fällen ein Übergang der einen Form in die andere stattfindet, unerklärt.²⁾

¹⁾ A. a. O. S. 141. Ich bin nunmehr der Ansicht, daß das von G. Heller und S. Gottfried dargestellte, sog. *p*-Benzoisopyrazolon [dies. Journ. [2] 111, 870 (1925)] als Di-(*p*-aminobenzoessäure)hydrazid aufzufassen ist.

²⁾ Ber. 55, 2680 (1922).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem

Über die Kernkondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen

IV.: Synthesen mit Phenol, o- und m-Kresol, p-Kresol-methyläther und p-Kresol

Von J. Houben und Walter Fischer

(Eingegangen am 10. August 1929)

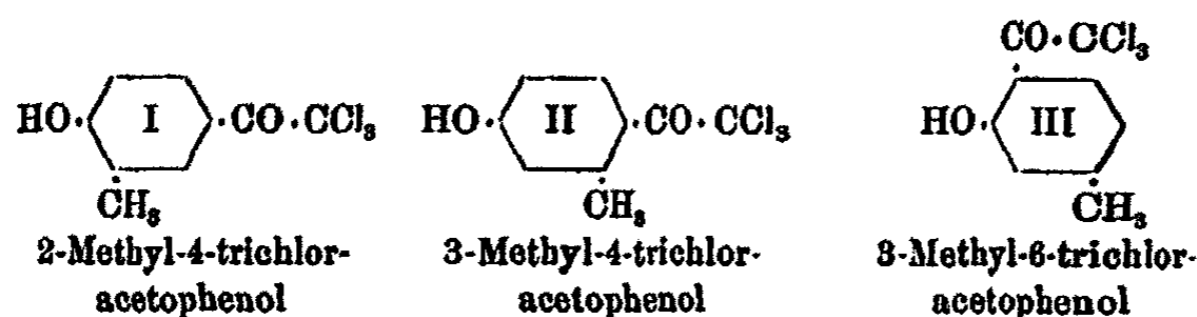
Unsere weiteren Bemühungen um Ausgestaltung des Verfahrens, Säurenitrile mit aromatischen Oxy- und Alkoxy-Verbindungen kernsynthetisch zu verknüpfen, mußten nach den bisherigen Befunden¹⁾ stark darauf gerichtet sein, auch die freien, einkernigen Monophenole der Kondensation zugänglich zu machen. Hatte schon Gattermann bei der Kondensation solcher Phenole mit Blausäure nur eine verhältnismäßig spärliche Ausbeute — verglichen mit denjenigen der Phenoläther — erzielen können, so schien bei den höheren Nitrilen ausschließlich eine Bildung von Iminoäthern einzutreten. Falls sich solche Iminoäther auch mit Blausäure bilden, beim Gattermannschen Verfahren also Formiminoaryläther, so sind diese der Kernsubstitution dort bei weitem nicht so hinderlich wie in unserem Falle die Iminoäther der höheren Säuren, von denen sich herausstellte, daß ihre Chlorhydrate, so bald sie entstanden sind, unter den in Betracht kommenden Bedingungen einer Kernsubstitution nicht mehr zugänglich sind.

Es ergab sich daraus die Notwendigkeit, ein Kondensationsmittel zu verwenden, durch welches das Hydroxyl so stark

¹⁾ Frühere Mitteilungen: J. Houben (mit G. Blaese), Ber. 59, 2878 (1926), (I); J. Houben u. W. Fischer, Ber. 60, 1759 (1927), (II); Dieselben, dies. Journ. [2], 123, 89 (1929), (III); vgl. auch J. Houben u. H. W. Wollenweber, Bioch. Z. 204, 448 (1929).

gefesselt wird, daß es zur Anlagerung an Nitrile und Bildung von Iminoäthern nicht mehr imstande ist. Dies ist uns bis jetzt nicht vollkommen gelungen. Jedoch konnten wir beim Phenol, dem o- und m-Kresol, die wir zunächst untersuchten, die Reaktivität des Hydroxyls so weit herabsetzen, daß die Iminoätherbildung langsamer als die Kernsubstitution verläuft und infolgedessen stark hinter diese zurücktritt. Dadurch konnten die genannten Phenole mit ansehnlichen Ausbeuten in ihre Ketimido- bzw. Ketonderivate übergeführt und damit ein weiteres Stück der Aufgabe, die wir uns gestellt hatten, bewältigt werden. Denn nun haben wir unsere Methode auch auf freie, einkernige Phenole anwendbar gemacht.

Beim Phenol selbst erhielten wir mit 95 % Ausbeute der Theorie, also ganz glatt und fast quantitativ, das p-Trichloraceto-phenol, ohne daß wir das zugehörige Ketimin oder sein Chlorhydrat, die bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zersetzt werden, zu Gesicht bekommen hätten. Auch beim o-Kresol verlief die Kondensation einheitlich, indem der Trichloracetiminorest in p-Stellung zum Hydroxyl trat. Wieder konnten wir das Ketimin oder sein Hydrochlorid nicht fassen, sondern nur, und zwar in einer Ausbeute von etwa 90 % der Theorie, das p-Trichloraceto-o-kresol der Formel I.



Dies entspricht ganz unseren sonstigen Beobachtungen, wonach bei gewöhnlicher Temperatur der den Substituenten in p-Stellung lenkende Einfluß des Hydroxyls oder Alkoxyls dem gleichartigen des Methyls überlegen ist. Als wir aber nun zum m-Kresol übergangen unter Verwendung von Chlorbenzol als Verdünnungsmittel, entstanden zwei isomere Trichloraceto-m-kresole der Formeln II und III, und zwar in fast gleichen Mengen, jenes mit 86, dieses mit 87 % der theoretischen Ausbeute, indem der Trichloracetiminorest in p-Stellung einmal zum Hydroxyl und einmal zum Methyl eingetreten war.

Wenn man eine Erklärung des verschiedenartigen Verhaltens des o- und m-Kresols versuchen will, kann man dies vielleicht in folgender Weise: Die für die Substitution beim o-Kresol in Frage kommenden Stellen 1, 2, 3, 4 erfahren ihre Reaktivierung jede für sich ausschließlich von einem der beiden vorhandenen Substituenten, weil die o- wie die p-Stellung zu einem der beiden die m-Stellung zu dem anderen Radikal vorstellt, von diesem letzteren also nach unseren bisherigen Erfahrungen keine Begünstigung erfährt. Die reaktivierenden Einflüsse beider Gruppen können sich also nur im Verhältnis ihrer Stärken nebeneinander auswirken, wobei das Hydroxyl einen stärkeren Einfluß ausübt als das Methyl und vor diesem den Sieg davon trägt. Beim m-Kresol erscheinen jedoch die Stellen p:OH (=o:CH₃) und p:CH₃ (=o:OH) als nahezu gleichberechtigt, weil sich bei ersterer der starken p-Wirkung des Hydroxyls nur die sehr schwache o-Wirkung des Methyls gesellt, bei letzterer aber der merkbaren p-Wirkung des Methyls sich die ebenfalls merkliche o-Wirkung des Hydroxyls addiert, so daß eine Direktionskraft von der ungefähren Größe der p-Wirkung eines Hydroxyls zustande kommt. Eine dritte Möglichkeit, daß der Substituent in die zwischen Hydroxyl und Methyl belegene o-Stellung gelenkt wird, scheidet gegenüber den beiden anderen aus.

Die beiden Ketone lassen sich durch Wasserdampfdestillation voneinander trennen: Das 3-Methyl-6-trichloracetophenol geht über, das 3-Methyl-4-trichloracetophenol im wesentlichen nicht. Das Ketimin des letzteren ist infolge des zur Ketongruppe o-ständigen Methyls erheblich beständiger als das des Isomeren und ließ sich deshalb als solches fast zur Hälfte herausarbeiten, während die andere Hälfte nur in Form des Ketons gewonnen wurde und vom Isomeren nur die Ketonform. Das erwähnte Ketimin ist bis jetzt das einzige freie, einkernige Ketimino-monophenol, das wir kennen.

Der Beweis für die Konstitution der beiden Ketone ließ sich erbringen, indem wir mit Alkalien sie unter Abspaltung von Chloroform in die zugehörigen Carbonsäuren verwandelten. Die der Formel III lieferte dabei eine 4-Methylsalicylsäure, die durch die mit Eisenchlorid auftretende Färbung scharf als solche zu kennzeichnen war, während die andere keine Fär-

bung ergab. Außerdem besitzen die Säuren natürlich Schmelzpunkte, die aber nur durch Mischprobe eine klare Entscheidung treffen lassen.

Den größten Widerstand gegen die Kernsubstitution entwickelte bis jetzt das p-Kresol, wie verständlich erscheint, wenn man bedenkt, daß die für die Substitution nach den bisherigen Beobachtungen vornehmlich in Betracht zu ziehende p-Stellung hier durch die Methylgruppe besetzt ist. Wie schon früher mitgeteilt¹⁾, hatten wir sogar beim p-Kresolmethyläther, bei welchem doch die im Wettbewerb mit der Kernkondensation stehende Iminoätherbildung fast gänzlich ausgeschaltet ist (eine geringe Verseifung des Äthers durch das Kondensationsmittel ist immerhin nicht selten zu beobachten) nur ein sehr unreines Ketonprodukt in einer 15% der Theorie nicht erreichenden Ausbeute erhalten. Ehe wir hier nicht über ein besseres Ergebnis verfügten, glaubten wir mit dem freien Phenol keinen Versuch machen zu sollen.

Glücklicherweise gelang es schließlich, den p-Kresolmethyläther mit Ausbeuten bis zu 71% der Theorie in den o-Trichloraceto-p-kresyl-methyläther überzuführen und damit zugleich die erste „Orthokondensation“ nach unserem Verfahren erfolgreich durchzuführen, wobei wir zugleich an Stelle des früher erhaltenen unreinen und flüssigen Rohprodukts das Keton in schönen farblosen Krystallen vom Schmp. 46—49° gewannen. Wir glauben auch damit noch nicht die beste Form der Synthese gefunden zu haben, halten das Verfahren vielmehr noch weiterer Verbesserung fähig. Gelegentlich gedenken wir darüber noch Versuche zu machen, weil sich hier jede Verbesserung gerade der schwierigeren Kondensationen von Phenolen mit besetzter p-Stellung als lohnend für die Übertragung auf weniger reaktive Nitrile erweisen dürfte.

Zuletzt endlich befaßten wir uns mit dem p-Kresol selbst, indem wir die gemachten Erfahrungen benutzten. Bei der Umsetzung mit Trichloracetonitril vermochten wir jedoch bisher ein Keton oder Ketimid nicht zu fassen. Das Reaktionsprodukt bestand in überwiegender Menge aus dem Trichloracetimino-p-kresyläther-chlorhydrat, das wir nach der Zersetzung in Form

¹⁾ J. Houben u. W. Fischer, Ber. 60, 1768 (1927).

des Trichloressigsäure-p-kresylesters gewannen. Trotzdem ließ sich nachweisen, daß sich in einer Ausbeute von 11% der Theorie ein Trichlorketon gebildet haben mußte. Denn bei der Zersetzung mit Alkali konnte in entsprechender Menge die p-Kresotinsäure vom Schmp. 146—149° erhalten werden, was sich nur in der Weise erklären läßt, daß der Trichloracetiminorest in o-Stellung zum Hydroxyl eingetreten ist.

Wir hoffen, ähnlich wie beim p-Kresolmethyläther, auch hier das Verfahren zu einem glatten und ergiebigen gestalten und dann, wenn auch kaum das Ketimid, so doch das Keton rein darstellen zu können, worauf wir an die Übertragung auf andere Nitrile gehen werden.

Beschreibung der Versuche

Kernkondensation von Phenol mit Trichloracetonitril.
Synthese von p-Trichloraceto-phenol, $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$

Bei der Kernkondensation des Nitrils mit dem Phenol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bedarf man zur Verflüssigung des sehr steifbreiigen Systems eines Lösungsmittels. Bewirkt man diese mit Äther, so erhält man sehr schlechte Ausbeute an Keton. Weit besser wirkt Benzol. Es reagiert zwar teilweise selbst mit dem Nitril (vgl. die folgende Arbeit). Läßt man jedoch die Temperatur nicht über Zimmerwärme steigen, so tritt diese Reaktion zugunsten der des Phenols zurück, von welchem bis zu 70% als Keton gewonnen werden. Am besten nimmt man Chlorbenzol als Lösungsmittel. Man kann dann mittels eines auf 60° erwärmten Wasserbades die Umsetzung beschleunigen, ohne befürchten zu müssen, daß ein wesentlicher Anteil des Lösungsmittels, von dem unter diesen Bedingungen nur winzige Mengen in Keton übergeführt werden, mitreagieren, und erhält auf diese Weise fast quantitative Ausbeute.

26 g feingepulvertes Aluminiumchlorid — das hier wie überall, wo nichts Gegenteiliges bemerkt wird, unter Petroläther fein zerrieben¹⁾, durch Abschlämmen von Oxydbestand-

¹⁾ Nur wenn mit Äther an Stelle des Benzols oder Chlorbenzols gearbeitet wird, wird ungelöstes Chlorid genommen, weil sonst die Reaktion zu stürmisch wird.

teilen befreit und sorgfältig im Vakuum getrocknet worden war — werden zunächst mit 20 ccm Chlorbenzol, dann vorsichtig unter Kühlung mit einer Lösung von 9,5 g Phenol in 10 ccm Chlorbenzol versetzt und hierauf langsam und unter Kühlung 15 ccm Trichloracetonitril zugetropft und Glasperlen zugegeben, sodann unter Zuleitung von Chlorwasserstoff mit Wasser von 60° erwärmt, wobei unter stürmischer Aufnahme von HCl sehr bald völlige Verflüssigung eintritt. Am nächsten Tage wird noch einige Stunden auf 50—60° erwärmt, dann der Ansatz eine Woche lang wohl verschlossen sich selbst überlassen. Den in den letzten Tagen sich einstellenden Druck (HCl) gleicht man von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Stopfens aus. Dann gießt man auf Eis, unter Zugabe von Äther, wäscht die ätherische Schicht mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert nach Abdampfen der niedrig siedenden Bestandteile im Hochvakuum. So erhält man das p-Trichlor-acetophenol als zähflüssige, bald restlos erstarrende Masse vom Sdp._{0,5 mm} 170° in einer Ausbeute von 95% der Theorie. Bei der Destillation empfiehlt es sich, die ersten Anteile, obwohl nicht wesentlich anders siedend, getrennt aufzufangen, weil mit ihnen etwas Trichloracetamid übergeht, das durch Krystallisation nur schwer zu entfernen ist.

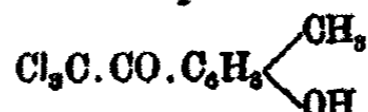
Aus Benzin krystallisiert das p-Oxy-trichloracetophenon in großen, glänzenden, farb- und geruchlosen Blättchen, die beim Erwärmen in der Capillare nach kurzem Sintern bei 99—99,5° schmelzen. Es löst sich sehr wenig in kaltem, nicht viel mehr in heißem Wasser, kaum in Petroläther, sonst jedoch in den meisten organischen Lösungsmitteln. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Mit derselben Farbe lösen es verdünnte Lauge und auch Alkalicarbonatlösungen, bei gelinder Erwärmung sogar Alkaliacetatlösungen. Alkalien einschließlich der Carbonate spalten es jedoch nach wenigen Augenblicken in Chloroform und p-Oxybenzoesäure, die sich auf diesem Wege sehr rasch und bequem darstellen läßt. Wir benutzten diesen Zerfall sogar zur Analyse des Ketons, indem wir das durch Abspaltung und Verseifung des Chloroforms mit Alkali herausgelöste Chlor mit gestellter Silbernitratlösung titrierten.

0,2229 g verbrauchten 27,80 ccm n/10-Silberrnitratlösung.

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl_3$:	Gefunden:
Cl 44,48	44,28 %

Wasserfreies Pyridin löst das Keton farblos, wasserhaltiges mit gelber Farbe, die auch beim Kochen nicht verschwindet.

Kernkondensation von o-Kresol mit Trichloracetonitril. Synthese von p-Trichloraceto-o-xylol,



Es wurden unter Kühlung 26 g feingepulvertes Aluminiumchlorid, 20 ccm Benzol und 11 ccm o-Kresol zusammengegeben, dann langsam und unter Kühlung 15 ccm Trichloracetonitril zutropft, Glasperlen zugesetzt und nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung an einen Kippschen HCl-Entwickler angeschlossen, nach 4 Tagen wie beim Phenolversuch aufgearbeitet mit dem Unterschiede, daß Benzol, Kresol, Nitril, Trichloracetophenon und Kresyl-trichloracetat bei einem Druck von 16 mm abdestilliert und die Destillation bei etwa 170°, als nichts mehr von den genannten Stoffen übergang, abgebrochen wurde. Aus dem völlig erstarrenden Rückstande konnte das Keton durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzin unter Verwerfung der zuerst ausfallenden bräunlichen Anteile rein erhalten werden. Die Rohausbeute betrug etwa 40% der Theorie.

Das reine Keton bildet farblose dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 88—90° (Cap.). Es ist außer in Petroläther in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Wasser löst nicht, konzentrierte Schwefelsäure mit gelber Farbe, verdünnte Laugen gleichfalls mit gelber, infolge alsbaldiger Zersetzung jedoch augenblicklich verblassender Farbe. Etwas länger halten sich die gelben Lösungen in Ammoniak und in Alkalicarbonaten. Die bei der alkalischen Spaltung entstehende 3-Methyl-4-oxybenzoesäure schmolz in der Capillare nach kurzem Sintern bei 170—171°. In der Literatur ist 172—173° angegeben. Das Keton gab folgende Zahlen:

0,2112 g gaben 0,8595 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl_3$:	Gefunden:
Cl 41,97	42,11 %

Diese Synthese war ausgeführt worden, als wir die vorteilhafte Verwendbarkeit des Chlorbenzols noch nicht erkannt hatten. Wir haben sie dann in folgender Weise wiederholt und die Ausbeute mehr als verdoppeln können.

26 g Aluminiumchlorid (feingepulvert usw.) wurden mit 20 ccm Chlorbenzol und vorsichtig unter Kühlung mit einer Lösung von 11 g o-Kresol in 10 ccm Chlorbenzol versetzt, hierauf langsam und unter Kühlung 15 ccm Trichloracetonitril zugetropft, Glasperlen zugegeben und unter Zuleitung von Chlorwasserstoff mit Wasser von 60° erwärmt. Der vollständigen Verflüssigung des Systems während der sehr lebhaften Reaktion folgt eine Phase der Breibildung. Die Aufarbeitung wurde wie bei dem mit Benzol bereiteten Ansatz vorgenommen. Jedoch braucht wegen der Abwesenheit des Trichloracetophenons im Vakuum nicht so hoch erhitzt zu werden. Zum Unterschiede gegenüber dem m-Kresolversuch fand sich nur ein einziges Keton, und zwar das vorhin beschriebene 2-Methyl-4-trichloraceto-phenol in einer Ausbeute von 90% der Theorie. Das Keton wird zur Reinigung noch zweckmäßiger aus Ligroin krystallisiert unter Verwerfung der zuerst ausfallenden Anteile. Der Schmelzpunkt in der Capillare wurde etwas höher gefunden, zu 90—91°. Die Zersetzung mit Alkali lieferte 3-Methyl-4-oxy-benzoessäure vom Schmp. 172—173°.

Kernkondensation von m-Kresol mit Trichloracetonitril. Synthese von 3-Methyl-4-trichloracetimino-phenol, $3\text{-CH}_3\text{-4-Cl}_3\text{C.C(NH).C}_6\text{H}_3\text{.OH}$; 3-Methyl-4-trichloraceto-phenol, $3\text{-CH}_3\text{-4-Cl}_3\text{C.CO.C}_6\text{H}_3\text{.OH}$, und von 3-Methyl-6-trichloraceto-phenol, $3\text{-CH}_3\text{-6-Cl}_3\text{C.CO.C}_6\text{H}_3\text{.OH}$

26 g mit Glasperlen vermisches Aluminiumchlorid wurden mit 20 ccm Chlorbenzol übergossen, dann mit 11 ccm m-Kresol und schließlich mit 15 ccm Trichloracetonitril versetzt. Die lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung, die bei den Versuchen mit Phenol und o-Kresol zu bemerken war, blieb hier völlig aus. Vielmehr trat sofort eine HCl-Aufnahme ein, als das Gemisch an den Chlorwasserstoffentwickler angeschlossen wurde, und es wurde bei andauerndem Schütteln während der HCl-Zuleitung bald ziemlich heiß. Vom nächsten Tage an ent-

wickelte die tief gelbbraun gewordene Mischung dauernd etwas Chlorwasserstoff. Nach 4 Tagen wurde in der beim Phenol beschriebenen Weise aufgearbeitet, aus der getrockneten Ätherlösung der Äther und später im Vakuum das Chlorbenzol abdestilliert und aus dem Rückstand durch Äther etwa 1 g einer in Blättchen krystallisierenden, höchstwahrscheinlich aus dem Trichloracetonitril entstandenen Substanz herausgefällt, über deren Konstitution wir noch nicht ganz im klaren sind. In das Filtrat wurde HCl eingeleitet, wodurch das Chlorhydrat des 4-Trichloracetimino-m-kresols als zartes, leuchtend gelbes Pulver herausgefällt wurde in einer Ausbeute von etwa 18% der Theorie. Die titrimetrische Chlorbestimmung gab jedoch zu hohe Chlorwerte, wahrscheinlich wegen eines Gehalts an Salmiak, der sich bei derartigen Ketimin-chlorhydraten durch Anziehung von Wasser leicht bildet. Man stellte deshalb das freie Ketimin her durch Schütteln des Chlorhydrats mit Wasser, Ausäthern, Trocknen der Ätherlösung und Verdunsten des Lösungsmittels. Der Rückstand, aus viel Benzin viermal umkrystallisiert, schmolz dann als farblose Kryställchen beim Erhitzen in der Capillare bei 122—124° unter geringer Zersetzung. Während aber das Chlorhydrat infolge seiner Zersetzlichkeit bei der Chlorbestimmung zu hohe Zahlen gab, gab das freie Ketimin bei der Stickstoffbestimmung einen zu geringen Stickstoffgehalt, weil es mit Wasser unter Ammoniakverlust zu leicht Keton bildet.

0,1158 g gaben 5,20 ccm N bei 21° und 757 mm Hg, 88 proz. KOH.

Berechnet für $C_9H_5ONCl_3$ (252,3):	Gefunden:
N	5,55
	5,10 %

Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Ketimins erzeugte wieder das leuchtend gelbe Chlorhydrat.

Das freie Ketimin ist trotz seines Phenolcharakters und der drei Chloratome immerhin noch so basisch, daß auch mit verdünnter Salzsäure das Chlorhydrat gebildet wird. Kurzes Erwärmen mit solcher Säure führt es jedoch in das feste, farblose 4-Trichloraceto-m-kresol über, das mit Alkalien zur 2-Methyl-4-oxy-benzoessäure zersetzt wird, deren Schmelzpunkt in der Capillare zu 174—176° gefunden wurde, während in der Literatur¹⁾ 177—178° angegeben ist.

¹⁾ Tiemann u. Schotten, Ber. 11, 778 (1887).

Die bei der ersten Fällung des Chlorhydrats erhaltene Mutterlauge wurde eingedunstet, aus dem Rückstand durch Destillation mit Wasserdampf das 6-Trichloraceto-*m*-kresol als hellgelbes Öl übergetrieben, das, im Vakuum unter 17 mm Druck im wesentlichen bei 162—163° übergang, während ein Rest bis 170° destillierte. Die Ausbeute an 6-Trichloraceto-*m*-kresol oder 2-Trichloraceto-5-methyl-phenol betrug 87% der Theorie. Die Zersetzung des Ketons mit wäßrigem Alkali führte zu einer ohne weitere Reinigung bei 170—173° schmelzenden Carbonsäure. Da aber der Schmelzpunkt der isomeren 2-Methyl-4-oxy-benzoesäure ganz in der Nähe liegt, ist aus diesem Befund allein ein sicherer Schluß auf die Konstitution des Trichlorketons nicht zu ziehen. Sie ergibt sich erst aus den weiteren, unten mitgeteilten Beobachtungen. Das Keton zeigte den von der Theorie geforderten Chlorgehalt.

0,1286 g gaben (nach Carius) 0,2170 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	41,98	41,86 %

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation findet sich das isomere 4-Trichloraceto-3-methyl-phenol oder 4-Trichloraceto-*m*-kresol, das etwa zur Hälfte schon als Ketimin bzw. Ketiminchlorhydrat abgeschieden worden war, als tiefbraunes, langsam erstarrendes Öl. Es läßt sich nach dem Erstarren durch Aufstreichen auf Ton und oftmaliges Umkrystallisieren aus Benzin in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 84—87° (Cap.) mit einer Ausbeute von etwa 18% der Theorie gewinnen, womit die Gesamtausbeute etwa 73% erreicht. Schon in kalten, verdünnten Alkalicarbonatlösungen löst es sich mit tiefgelber, beim Erwärmen infolge Zersetzung und Umwandlung in die zugehörige Carbonsäure verschwindender Farbe. Die entstehende Säure schmilzt in der Capillare bei 173—175°. Das 4-Trichloraceto-*m*-kresol gab bei der Chlorbestimmung nach Carius folgende Zahlen:

0,1298 g gaben 0,2187 g AgCl.

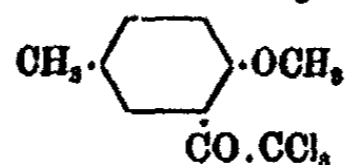
Berechnet für $C_9H_7O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	41,98	41,68 %

Die Verschiedenheit der aus den beiden Ketonen mit Alkalien entstehenden Carbonsäuren geht, ganz abgesehen von

ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit, aus der Depression des Mischschmelzpunktes hervor, der zu 135—145° gefunden wurde. Die Konstitution der beiden Säuren ergibt sich einwandfrei aus ihrem verschiedenen Verhalten gegen Eisenchlorid: Die zu dem flüssigen Keton gehörige Säure, als eine im Kern alkylierte Salicylsäure, zeigt eine blauviolette Eisenreaktion, während die zu dem festen Keton vom Schmp. 84—87° und dem Ketimin gehörige Säure keine Spur einer Färbung hervorbringt. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bei der beschriebenen Behandlung des m-Kresols mit Trichloracetonitril zwei isomere Ketone, das 2- und das 4-Trichloraceto-m-kresol erhalten wurden in einer Gesamtausbeute von etwa 78%, daß hiervon 87% auf das erstgenannte, etwa 86% auf das zweitgenannte entfielen und von diesem letzteren etwa die Hälfte, etwa 18%, in Form des zugehörigen Ketimins bzw. seines Chlorhydrats gewonnen wurden, während das Ketimin des erstgenannten Ketons zu wenig beständig war, um unter den bei der Anfarbung der Reaktionsprodukte in Frage kommenden Bedingungen isoliert werden zu können.

Kernkondensation von Trichloracetonitril mit
p-Kresolmethyläther.

Synthese von o-Trichloraceto-p-kresolmethyläther,



Ein Gemisch von 26 g feingepulvertem Aluminiumchlorid mit Glasperlen wird in einem Zuge und unter kräftigem Umschütteln mit einer Mischung von 25 ccm p-Kresolmethyläther und 20 ccm Trichloracetonitril übergossen. Das Entstehen einer steinharten Masse, wie sie sich aus Aluminiumchlorid und dem p-Kresyläther beim Weglassen der Glasperlen, des verdünnenden Nitrils oder beim Unterlassen des Schüttelns bildet, wird auf diese Weise vermieden und muß vermieden werden, weil es die Ausbeute sehr stark sinken läßt. In der angegebenen Weise erhält man jedoch eine dünnflüssige Lösung, die, an den HCl-Entwickler angeschlossen, nach einiger Zeit unter immer stärkerer Selbsterwärmung steigende Mengen Chlorwasser-

stoff aufnimmt. Dabei wird die Lösung goldbraun und dickflüssig und erstarrt schon nach einer Stunde zu einem gelben Krystallbrei. Die Zersetzung erfolgt am nächsten Tage durch Schütteln mit Eis, Wasser und Äther, zuletzt unter Verwendung zimmerwarmen Wassers. Die ätherische Lösung wird zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, verdunstet und aus dem Rückstande das meiste Trichloracetamid durch viel Petroläther abgeschieden. Die filtrierte Petrolätherlösung wird durch Verdunstung vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf von etwa 5 g Kresoläther und Nitril gingen bei 15 mm und 166—172° 38 g einer beim Abkühlen erstarrenden wasserhellen Flüssigkeit über. 36 g davon zeigten den Siedep.₁₆ 168—169°. Die Rohausbeute beträgt somit 71% der Theorie. Mehrmals aus Benzol krystallisiert, schmilzt das Produkt, der o-Trichloraceto-p-kresylmethyläther, bei 46—49°. Es ist farblos und so gut wie geruchlos (etwas durch Verseifung entstandenes Kresol von sehr nachhaltigem Geruche ist sehr schwer zu entfernen), löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser, und läßt sich mit heißer starker Natronlauge leicht in 2-Methoxy-5-methyl-benzoesäure (Methyläther der p- oder α -Kresotinsäure) verwandeln. Die einmal krystallisierte Säure schmolz in der Capillare bei 66—68,5°. In der Literatur sind 67, 69 und 70° angegeben.

0,1559 g gaben (nach Carius) 0,2515 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	39,78	39,91 %

Wir hatten dies Keton unrein, in flüssigem Zustande und in einer Ausbeute von etwa 10% bereits früher dargestellt, es aus Mangel an Material aber nicht weiter untersuchen und auch nicht rein darstellen können.¹⁾ Wie ersichtlich, haben wir das Verfahren inzwischen recht wesentlich ausgestalten und das Keton mit 71% Ausbeute erhalten können, was wir deshalb für besonders günstig halten, weil wir hier zum ersten Mal das Nitril in o-Stellung zum Oxalkyl einführen konnten. Die Ausbeute ist deshalb noch bemerkenswert, weil wir nur 1 Mol Aluminiumchlorid zur Anwendung brachten und ohne jedes Lösungsmittel arbeiteten. Wir hofften, sie noch wesent-

¹⁾ J. Houben u. W. Fischer, Ber. 60, 1768 (1927).
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 123.

lich erhöhen zu können, indem wir Chlorbenzol als Lösungsmittel und einen Überschuß von Aluminiumchlorid anwendeten. Als wir dementsprechend 26 g Aluminiumchlorid (2 Mol) mit 12,5 ccm p-Kresyläther und 10 ccm Trichloracetonitril in 20 ccm Chlorbenzol ansetzten, entstand eine dünnflüssige, bräunliche Lösung, die in der beschriebenen Weise behandelt und am andern Tage aufgearbeitet, das Keton in einer Ausbeute von 61% (Sdp. 20 mm 170—175°) der Theorie lieferte. Die Kondensation war also hier schlechter verlaufen, vielleicht infolge des Überschusses von Aluminiumchlorid, der z. B. eine Polymerisation des Nitrils herbeiführen kann. Wir wollen darüber gelegentlich weitere Versuche anstellen, um eine möglichst quantitative Umsetzung zum Ketimid zu erzielen. Denn ehe wir diese Synthese auf andere, weniger reaktive Nitrile übertragen, möchten wir zunächst eine ergiebige und glatte Kondensation sowohl des p-Kresoläthers wie auch des freien p-Kresols erreichen. Außer dem Aluminium- und Eisenchlorid sollen dabei auch kombinierte Katalysatoren sowie Zinntetrachlorid und Titanchloride Verwendung finden.

p-Kresol und Trichloracetonitril. Synthese der p-Kresotinsäure

Der Ansatz erfolgte wie beim o-Kresol, aber unter Verwendung von 12 ccm Trichloracetonitril statt 15 ccm. Aufgearbeitet wurde erst nach einer Woche wie beim Phenol, doch unter Zwischenschaltung einer Ausfällung des entstandenen Trichloracetamids aus dem Ätherrückstand durch Petroläther. Das petrolätherische Filtrat hinterließ eine in der Kälte zum großen Teil erstarrende Flüssigkeit. Die hierbei entstandenen Krystalle wurden bei tiefer Temperatur möglichst gut abgesaugt und abgepreßt. Sie erwiesen sich zum größten Teil als p-Kresyl-trichloracetat, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther in der Capillare bei 68—69° schmolz. Die frühere Angabe von Houben und Fischer¹⁾, lautend auf 67—68°, ist hiernach zu berichtigen. Der Ester entstand bei diesem Versuch fast quantitativ. Er ließ sich durch den Mischschmelzpunkt, die ohne Chloroformbildung von statten

¹⁾ Ber. 60, 1768 (1927).

gehende Verseifung und den Nachweis des dabei entstehenden p-Kresols identifizieren.

Die ölige Mutterlauge der Krystalle wurde zweimal im Vakuum fraktioniert. Die erste Fraktion, Sdp₁₆ etwa 120° bis 135° war im wesentlichen Trichloracetophenon (Trichloracetobenzol; Benzoesäure daraus vom Schmp. 110—116°); die zweite und dritte Fraktion, Sdp₁₆ 135—140° und 140—150°, enthielten neben etwas auskrystallisierendem Ester und Trichloracetophenon das gesuchte Keton, das sich aber wegen seiner geringen Menge als solches nicht fassen und nur durch Überführung in p-Kresotinsäure, die 2-Oxy-5-methyl-benzoesäure, nachweisen ließ. Deren Schmelzpunkt lag nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 148—151° (Cap.). In der Literatur sind 148°, 149°, 151° (korr.) und 153° angegeben. Die Ausbeute an Keton, aus der Menge der Säure berechnet, betrug höchstens 4% der Theorie.

Ein zweiter Versuch wurde unter Zusatz von 80 ccm Chlorbenzol angesetzt in der gleichen Weise, aber mit der Abänderung, daß nach dem Abklingen der Reaktion noch einige Stunden auf 50—60° erwärmt wurde. Die bereits beschriebene Aufarbeitung lieferte etwa 80% der Theorie an p-Kresyl-trichloracetat und 1,7 g p-Kresotinsäure, was einer Menge von 11% der Theorie an 4-Methyl-6-trichloraceto-phenol entspricht. Auch diesmal ließ sich das Keton als solches nicht isolieren, ist aber nach diesem Befund zweifellos mindestens zu 11% der Theorie entstanden. Trichloracetophenon fand sich bei diesem Versuch natürlich nicht, weil Benzol nicht zur Verwendung gekommen war.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe

I. Mitteilung:

Über Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon

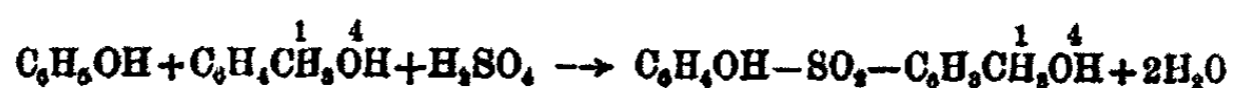
Von Josef Zehenter und Fredegar Gosch

(Eingegangen am 10. August 1929)

Unter gemischten Oxysulfonen der aromatischen Reihe sind Verbindungen zu verstehen, bei denen durch die Sulfongruppe (SO_2) zwei verschiedene Oxyaryle zusammengehalten werden im Gegensatz zu den einfachen Oxysulfonen, wo gleiche Reste verbunden sind, wie dies z. B. beim Dioxydiphenylsulfon oder Oxysulfobenzid der Fall ist. Da in der zur Verfügung stehenden Literatur keine Angaben über solche gemischte Oxysulfone vorzufinden wurden, ist es vielleicht nicht ohne Interesse, sie in der vorliegenden und einer später folgenden Abhandlung mitzuteilen.

In ihren Eigenschaften gleichen die gemischten Oxysulfone, soweit dies festgestellt wurde, den einfachen Oxysulfonen, sie bilden sich auf ähnliche Weise durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Vitriolöl auf ein Gemisch der Phenole. Bis jetzt wurde die Einwirkung auf Phenol und Kresole untersucht und soll im folgenden speziell das Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon beschrieben werden.

Erhitzt man Phenol und p-Kresol mit Schwefelsäure oder Vitriolöl in den der Gleichung



entsprechenden Mengen (z. B. auf je 10 g Phenol, 11,5 g Kresol und 10 g Schwefelsäure) durch 5—6 Stunden auf 160—180°, so tritt bald, besonders beim Umrühren, Aufkochen unter Entwicklung von Wasserdämpfen ein, später wird die erhitzte Masse ruhig und es kann weder Entwicklung von Schwefeldioxyd noch von Schwefelwasserstoff beobachtet werden. Nach dem Erkalten bleibt eine sirupartige, rotbraune Masse zurück. Dabei zeigte sich, daß bei Verwendung von höherprozentigem Vitriolöl im oben angegebenen Verhältnis, ferner bei zu langem Erhitzen oder Überschreiten der Temperatur von 180° die Ausbeute an dem gewünschten Oxysulfon sinkt und weitergehende Verharzung eintritt; ebenso wirken größere Mengen von Schwefelsäure, als oben angegeben, ungünstig, da sie die Bildung von Phenolsulfosäuren befördern. Auf Grund einer Reihe von Versuchen hat sich ergeben, daß der hier in Betracht kommende Prozeß am günstigsten verläuft und die Verharzung am geringsten ist, wenn konzentrierte Schwefelsäure zur Verwendung gelangt.

Die sirupartige, rotbraune Masse gießt man in viel heißes Wasser; nach dem Erkalten und längerem Stehen scheidet sich ein Teil davon teigartig bis fest ab, ein anderer Teil, aus Oxysulfonen bestehend, krystallisiert aus der Flüssigkeit aus. Die abgeschiedenen Teile werden gemeinsam abfiltriert und, um die gebildeten Phenolsulfosäuren vollständig zu entfernen, mit Wasser bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion gewaschen. Der gut abgesaugte Rückstand enthält außer dem Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon noch 4,4'-Dioxydiphenylsulfon und Paraoxytolylsulfon neben einer braunen, harzartigen Masse, z. T. die unangegriffenen Phenole einschließend; er wird im Exsiccator möglichst gut getrocknet, hierauf in Alkohol gelöst und die Lösung mit heißem Wasser bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich die Oxysulfone als in kaltem Wasser schwer lösliche Stoffe aus, während die harzartige Masse größtenteils in Lösung bleibt. Die auskrystallisierten, immer mehr oder weniger gefärbten Oxysulfone werden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, wobei es möglich ist, das gebildete Dioxydiphenylsulfon und das Paraoxytolylsulfon durch ihre leichtere Löslichkeit in Wasser vom Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon zu trennen. Weiter kann zur

Scheidung des gemischten Sulfons von den einfachen Sulfonen die Löslichkeit des ersteren in heißem Benzol benutzt werden; die letzteren sind darin praktisch unlöslich.

Das Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon stellt, aus siedend heißem Wasser abgeschieden, feine, glänzende, nadelförmige Krystalle dar, welche oft sternförmig gruppiert sind, manchmal aber zu größeren Massen zusammengeballt auftreten und dann im trockenen Zustande eine glänzende, zusammenhängende Masse darstellen. In kaltem Wasser ist das Sulfon fast unlöslich, leicht löslich ist es in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Äther, schwerer löslich in Benzol und fast unlöslich in Petroleumäther. Sein Schmelzpunkt liegt konstant bei 175° im Gegensatze zu den anderen hier in Betracht kommenden Sulfonen, dem 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, welches bei 239° und dem Paraoxytolylsulfon, das bei 207° bis 208° schmilzt.

- I. 0,2931 g lufttrockene Substanz gaben beim Trocknen bei 100° 0,0196 g Wasser ab, die getrocknete Substanz lieferte, nach Dennstedt verbrannt, 0,1185 g H_2O , 0,5928 g CO_2 und 0,2409 g $BaSO_4$.
- II. 0,2780 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1084 g H_2O , 0,5914 g CO_2 und 0,2405 g $BaSO_4$.
- III. 0,2501 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0157 g Wasser ab und lieferten nach Carius 0,2088 g $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_6H_4OH-SO_2-C_6H_4CH_2OH + H_2O:$		I.	II.	III.
H_2O	6,89	6,69	—	6,28 %
Berechnet für		Gefunden:		
$C_{13}H_{13}O_4S:$		I.	II.	III.
C	59,05	59,05	59,07	— %
H	4,58	4,64	4,44	— „
S	12,14	12,09	12,10	12,20 „

Zur weiteren Kennzeichnung des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons wurden folgende Abkömmlinge dargestellt und analysiert:

1. Acetylderivat, $C_6H_4O.C_2H_3O-SO_2-C_6H_4CH_2O.C_2H_3O$

Dargestellt durch Kochen des getrockneten Sulfons mit Essigsäureanhydrid und Verdünnen mit Wasser. Bildung von nadelförmigen Krystallen, welche durch Umlösen aus Benzol gereinigt werden. Schmp. 161° .

- I. 0,2624 g bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung nach Dennstedt 0,1090 g H₂O, 0,5687 g CO₂ und 0,1725 g BaSO₄.
- II. 0,1685 g getrocknete Substanz lieferten nach Carius 0,1107 g BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₇ H ₁₆ O ₆ S:		I.	II.
C	58,59	59,10	— %
H	4,68	4,65	— "
S	9,21	9,03	9,02 "

2. Benzoylderivat, C₆H₅O.C₇H₅O—SO₂—C₆H₅CH₂O.C₇H₅O

Gewonnen durch Behandlung der Lösung des Sulfons in Natronlauge mit Benzoylchlorid. Das abgeschiedene und gewaschene Produkt wurde nach dem Trocknen in heißem Benzol oder Toluol gelöst und krystallisierte beim Erkalten in Nadeln aus, welche einen Schmelzpunkt von 165° zeigten.

- I. 0,1912 g lufttrockene Substanz gaben bei der Verbrennung nach Dennstedt 0,0722 g H₂O, 0,4807 g CO₂ und 0,0970 g BaSO₄.
- II. 0,1867 g Substanz lieferten nach Carius 0,0675 g BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₂₇ H ₂₀ O ₆ S:		I.	II.
C	68,61	68,56	— %
H	4,27	4,22	— "
S	6,79	6,96	6,78 "

3. Einwirkung von Salpetersäure

Behandelt man das Sulfon mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1—1,26 bei 100°, so tritt zunächst unter reichlicher Entwicklung von Stickstoffdioxid Lösung ein, worauf sich ein rotbraunes Öl abscheidet, welches nach dem Verdünnen mit Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese wird abfiltriert und bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion mit kaltem Wasser gewaschen. Ein Teil des Sulfons wird durch die Wirkung der Salpetersäure unter Schwefelsäurebildung zerstört. Die Masse wird dann aus Eisessig umgelöst, es bilden sich orangegelbe, prismatische Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 181—182°, bei welcher Temperatur aber bereits Zersetzung eintritt.

- I. 4,818 mg Substanz lieferten bei 705 mm und 22° 0,185 ccm N.¹⁾
 II. 8,081 mg " " " 705 mm " 20° 0,828 ccm N.¹⁾
 III. 0,1912 g " gaben nach Carius 0,1478 g BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden:		
C ₁₃ H ₁₁ (NO ₂)O ₄ S:		I.	II.	III.
N	4,58	4,60	4,89	— %
S	10,87	—	—	10,61 „

Es hat sich also unter den gegebenen Bedingungen ein Mononitroderivat des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons gebildet, ob die Nitrogruppe im Phenyl- oder Tolykrest eintritt, konnte nicht festgestellt werden.

4. Verhalten zu Brom

Läßt man Brom in der Menge, wie sie der Gleichung



entspricht, auf eine ätherische Lösung des Sulfons einwirken, so tritt reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Nach dem Verdunsten des Äthers und Entfernung noch vorhandenen Bromwasserstoffs durch Stehenlassen über Kalk im luftleeren Raum, wird die rückständige Masse mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem Eisessig umgelöst. Beim Erkalten bilden sich schön ausgebildete prismatische Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 215°.

Die Einwirkung von Brom auf das Sulfon ohne Anwendung eines Lösungsmittels gibt im wesentlichen dasselbe Resultat. Die Analyse lieferte Zahlen, welche für ein Tribrom-Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon sprechen.

- I. 0,1924 g lufttrockene Substanz gaben nach Carius 0,2151 g AgBr und 0,0924 g BaSO₄.
 II. 0,2429 g Substanz gaben 0,2729 g AgBr und 0,1186 g BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₃ H ₆ O ₄ SBr ₃ :		I.	II.
Br	47,87	47,59	47,82 %
S	6,40	6,59	6,41 „

Bemerkt werde, daß bei der Einwirkung des Broms auf die ätherische Lösung des Sulfons keine Abspaltung von Schwefel-

¹⁾ Die Durchführung der Mikrostickstoffbestimmungen verdanken wir der Demonstratorin am Chem. Institut, Frl. Hildegard Huber.

säure stattfindet, wohl aber ist dies der Fall, wenn Brom, besonders im Überschusse, bei Ausschluß von Äther einwirkt.

5. Verhalten zu Natriumcarbonat.

Wird Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon mit Natriumcarbonat bei Gegenwart von Wasser im Überschuß behandelt, so findet unter schwachem Aufbrausen Lösung statt. Die Lösung wird im Vakuum vollkommen zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol, in dem sich das gebildete Natriumsalz löst, extrahiert. Beim Verdunsten des Alkohols scheiden sich nach und nach glänzende Krystalle ab, welche unter dem Mikroskop aus kurzen, wohlausgebildeten Prismen bestehen.

Die Analyse ergab, daß ein Natriumsalz von der Formel



vorlag, ein Salz, indem wie bei den früher beschriebenen Sulfonen nur der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch Natrium ersetzt ist.

0,1715 g lufttrockene Substanz gaben	0,0818 g Na_2SO_4 .
Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{SNa} + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:	Gefunden:
Na	6,08
	6,01 %

6. Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons

2 g Sulfon werden in Äthylalkohol gelöst und in die Lösung nach und nach 0,5 g Natrium eingetragen. Es findet Abscheidung einer weißen, krystallinischen Masse statt, welche abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Diese ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagiert alkalisch, braust aber auf Zusatz von Salzsäure nicht auf und scheidet einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag mit einem Schmelzpunkt von 175° ab; er ist rückgebildetes Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfon. Zur Reinigung wird die durch Natrium abgeschiedene Masse nochmals in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, bis sich eine starke Trübung bildet. Beim längeren Stehen vermehrt sich der Niederschlag, er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Es bleibt eine weiße Masse zurück, welche in Wasser leicht löslich ist, alkalisch reagiert, mit Salzsäure nicht aufbraust und, wie oben angedeutet, zersetzt wird.

0,0928 g vakuumtrockene Substanz gaben 0,0854 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SNa}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$:		Gefunden:
Na	12,89	12,46 %

Es hat sich wieder gezeigt, daß es bei Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung möglich ist, beide Hydroxylwasserstoffe zu ersetzen, wie dies früher bei anderen Oxy sulfonen nachgewiesen wurde.¹⁾

7. Einwirkung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur

1 Teil Sulfon wird mit 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, es tritt nach einigen Tagen und öfterem kräftigen Durchschütteln vollständige Lösung ein, was auch daran erkannt wird, daß eine herausgenommene Probe mit Wasser keine Trübung mehr gibt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und in der Hitze mit Bariumcarbonat neutralisiert. Das Filtrat liefert beim Eindampfen zunächst ein schwer lösliches Salz (I), welches beim Umlösen sich in einheitlich aussehenden, prismenförmigen, mehr oder weniger gehäuften Krystallen ausscheidet, deren wäßrige Lösung mit Ferrichlorid eine violette Färbung gibt. Durch Alkohol wird diese zum Verschwinden gebracht.

0,1796 g lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen auf 180° 0,0280 g H_2O und lieferten 0,1007 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
H_2O	15,86	15,60 %

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}_2$:		Gefunden:
Ba	89,58	89,08 %

Es ergibt sich, daß wahrscheinlich ein Salz einer Disulfosäure des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons vorliegt, in der nicht bloß die Wasserstoffe der Sulfogruppen, sondern auch die der Hydroxylgruppen durch Barium ersetzt sind. Versuche, aus dem Bariumsalze oder dem Bleisalze die freie Säure analysenfähig abzuscheiden, scheiterten bis jetzt.

Aus den Mutterlauge des Bariumsalzes (I) werden beim weiteren Einengen ein schwerer lösliches, in Nadeln krystallisierendes (II) und ein leichter lösliches, in drusenförmig

¹⁾ Dies. Journ. [2] 121, 225, 226 (1929).

gruppierten Prismen sich ausscheidendes Salz (III) erhalten. II entspricht dem Bariumsalze der Paraphenolsulfosäure, III dem einer Kresolmonosulfosäure, vermutlich der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfosäure-(3).

8. Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur

Es stellt sich heraus, daß vollständige Spaltung in die früher erwähnten Säuren, die Paraphenolsulfosäure und die 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfosäure-(3), stattfindet, was durch die Eigenschaften und Analyse der Bariumsalze bestätigt wird.

Auch die als Nebenprodukte bei der Gewinnung des Oxyphenyl-Paraoxytolylsulfons gebildeten Sulfosäuren stellen ein Gemisch von p-Phenolsulfosäure und der früher erwähnten p-Kresolmonosulfosäure dar.

Betreffs des Ortes, wo die Sulfongruppe die Oxyphenyl- bzw. Oxytolylgruppe festhält, läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen, vielleicht geben weitere Untersuchungen darüber Aufschluß.

Zum Schlusse sei erwähnt, daß o-Kresol, sowie m-Kresol ebenfalls gemischte Oxysulfone liefern, welche später beschrieben werden sollen.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der deutschen
Universität zu Prag

Über den Hystazarinäthylenäther

Von Harry Raudnitz

(Eingegangen am 23. August 1929)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Reaktionsfähigkeit von Methylenwasserstoffen habe ich Dihydrobenzdioxin mit Phthalsäureanhydrid in der Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze kondensiert, wobei je nach der Reaktionstemperatur der Äthylenäther des Hystazarins neben geringen Mengen Äthylenäther des Alizarins oder ein Gemisch von Alizarin und Hystazarin erhalten wurde.

Ich habe die in der Literatur dem Hystazarin zugeschriebenen Eigenschaften überprüft und gefunden, daß sie infolge mehr oder minder großer Verunreinigung durch Alizarin unzutreffend angegeben sind.

Bereits Baeyer und Caro¹⁾ erhielten durch Kondensation von Brenzcatechin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart konz. Schwefelsäure durch einen gelben Farbstoff verunreinigtes Alizarin. Liebermann und Schoeller²⁾, die diese Synthese unter Angabe genauer Reaktionsverhältnisse wiederholten, gelang eine grobe Trennung des Alizarins vom Hystazarin auf dem Wege der verschiedenen Löslichkeit in Benzol. Nach Schoellers Angaben ist Hystazarin ein orangegelber Körper, der sich in Alkalien mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter und in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe löst. Die Substanz schmilzt bei 260° noch nicht, höher erhitzt färbt sie sich stark dunkel, so daß sich ein Schmelzpunkt nicht beobachten läßt. Die Diacetylverbindung des Hystazarins krystallisiert in gelben Nadelchen, die bei 205—207° schmelzen. Zur besseren

¹⁾ Ber. 7, 972 (1874).

²⁾ Ber. 21, 2501, 2503 (1888).

Charakterisierung seines Hystazarins stellte Schoeller¹⁾ noch einige Derivate davon her, unter anderen ein dunkelblaues Hystazarin-Barium und ein dunkelviolettes Hystazarin-Calcium. Bemerkenswert ist noch das spektroskopische Verhalten des von Schoeller erhaltenen Hystazarins, indem die Lösung in verdünnter Natronlauge blau ist und bei entsprechender Verdünnung 2 Streifen bei 619,8 und 587,4 zeigt.²⁾ Einen anderen Weg zur Darstellung des Hystazarins beschrift K. Lagodzinski³⁾, der durch Kondensation von Veratrol in Schwefelkohlenstofflösung mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid 3,4-Dimethoxy-o-benzoylbenzoesäure erhielt, die beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Hystazarindimethyläther lieferte. Da die Verseifung der beiden Methylgruppen mittels Schwefelsäure bei höherer Temperatur infolge Wanderung des 3ständigen Hydroxyls in die 1-Stellung⁴⁾, eine Beobachtung, die später auch Tanaka⁵⁾ machte, auf Schwierigkeiten stieß, wurde zur Verseifung Bromwasserstoffsäure mit gutem Erfolge angewendet. Das so gebildete Hystazarin besaß sämtliche von Liebermann und Schoeller angeführten Eigenschaften. Auch die Diacetylverbindung erwies sich mit dem Schoellerschen Diacetylhystazarin identisch. Schließlich soll den Angaben des D.R.P. 298345⁶⁾ zufolge die Gewinnung eines alizarinfreien Hystazarins in einem Arbeitsgange möglich sein, wenn man Brenzcatechin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf entsprechende Temperatur erhitzt, doch hat sich bei der Nacharbeitung dieser Vorschrift gezeigt, daß in dem erhaltenen Produkt ein Gemisch von Hystazarin und Alizarin vorliegt.

Infolge der unvollkommenen Reinheit des Hystazarins wurden ihm auch Färbereigenschaften zugeschrieben, die es nicht besitzt; so erwähnt C. Liebermann⁷⁾, daß Hystazarin

¹⁾ Ber. 22, 683 (1889).

²⁾ Krüss, Ph. Ch. 18, 559 (1895).

³⁾ Ber. 28, 118 (1895); Ann. Chem. 342, 102 (1905).

⁴⁾ Liebermann u. Hohenemser, Ber. 35, 1778 (1902).

⁵⁾ Proceed. Imp. Acad. Tokyo 3, 82—85 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, II, 567.

⁶⁾ Frdl. 13, 390.

⁷⁾ Ber. 35, 1496 (1902); v. Georgievics, Z. f. Farben- u. Textilchemie 1, 623—627 (1902); Monatshefte 32, 344 (1911); Möhlau u. Steimmig, Z. f. Farben u. Textilchemie 3, 358—370 (1904).

gewöhnliche Beizen $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{8}$ so stark und etwas bräunlicher als Alizarin färbt. Wie nun Ausfärbungen mit völlig reinem Hystazarin gezeigt haben, färbt es praktisch überhaupt nicht, so daß die erhaltenen Färbungen auf das Vorhandensein von Alizarin zurückzuführen sind. Zur Reindarstellung des Hystazarins bediente ich mich der bereits von Schrobsdorff¹⁾ angewendeten Vakuumsublimation, wobei sich das Alizarin über dem schwerer sublimierenden Hystazarin ansammelte. Durch mechanische Trennung vom Alizarin und öftere Wiederholung der Vakuumsublimation gelangte ich zu einem völlig reinen Hystazarin, das in gelben Nadeln krystallisierte, bei 330° noch nicht schmolz, in verdünnter Natronlauge und Ammoniak sich mit grüner Farbe löste, im sichtbaren Teil des Spektrums keine Absorption zeigte, dessen Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rotbraun, dessen Bariumsalz schmutzig grün, dessen Calciumsalz blaßrot war, und dessen Diacetylverbindung bei 213° unkor. schmolz.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von Walter Böhm)

In eine Natrium-Aluminiumchlorid-Schmelze (125 g Aluminiumchlorid : 25 g Natriumchlorid) wurde bei 130—140° ein Gemisch von 13,6 g Dihydrobenzdioxin²⁾ und 14,8 g Phthalsäureanhydrid unter ständigem Rühren allmählich eingetragen. Nachdem die lebhaft einsetzende Reaktion aufgehört hatte, wurde erkalten gelassen, das Reaktionsprodukt in üblicher Weise zersetzt und abfiltriert. Der Rückstand wurde erschöpfend mit Kalilauge behandelt, wodurch eine Trennung des Alizarins und Hystazarins von deren Äthylenäthern erzielt wurde. Der alkaliunlösliche Anteil wurde gründlich gewaschen, getrocknet und einer Vakuumsublimation im Apparat von Diepolder bei 300—320° unterworfen. Der Hystazarinäthylenäther, verunreinigt durch Alizarinäthylenäther³⁾, wurde auf diese Weise in langen, citronengelben Spießen erhalten. Zur Trennung der beiden Äther bedienten wir uns ihres verschie-

¹⁾ Ber. 36, 2938 (1903).

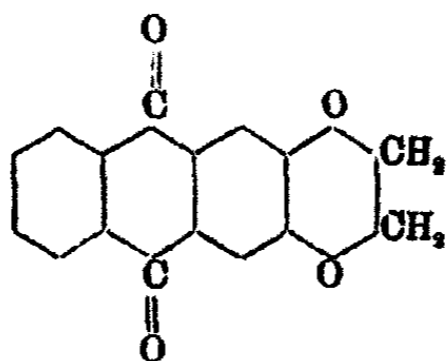
²⁾ Nath Ghosh, Journ. Chem. Soc. 107, 1588 (1915).

³⁾ D.R.P. 280975, Fndl. 12, 488.

denen Verhaltens gegenüber Bromwasserstoffsäure. Zur Reinigung des Hystazarinäthers wurde das erhaltene Sublimationsprodukt mit Bromwasserstoffsäure ($d = 1,49$) im Bombenrohr bei $170-180^\circ$ 3 Stunden lang behandelt, wodurch nur Verseifung des Alizarin, nicht aber des Hystazarinäthylenäthers eintrat. Durch Extraktion mit verdünnter Kalilauge wurde die geringe Menge Alizarin dem Hystazarinäthylenäther entzogen, der nach nochmaliger Sublimation bei $299-300^\circ$ unkorrekt schmolz. Die Substanz war unlöslich in Äther, schwer in Toluol und Alkohol, löslich in Aceton und Eisessig.

0,1182 g gaben 0,300 g CO_2 und 0,0405 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	72,18	72,27 %
H	3,76	4,00 „



Wurde der Hystazarinäthylenäther mit konz. Schwefelsäure bei 200° 3 Stunden lang behandelt, dann trat zwar Verseifung ein, doch erfolgte Wanderung des 3-ständigen Hydroxyls nach der 1-Stellung, so daß das erhaltene Produkt ausschließlich aus Alizarin bestand. In alkalischer Hydrosulfitlösung küßt der Hystazarinäther mit weinroter Farbe, zeigt jedoch kein Färbevermögen.

In den alkalischen Extrakten befanden sich Alizarin und Hystazarin, die mit Salzsäure gefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet wurden. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde ebenfalls im Vakuum sublimiert, wobei sich im oberen Teil des Sublimationsapparates feine, orangerote Krystalle abschieden, die bei 285° unkorrekt schmolzen.

4,820 mg gaben 12,380 mg CO_2 und 1,48 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$:		Gefunden:
C	70,0	70,0 %
H	3,38	3,48 „

Durch Mischschmelzpunkt und den Schmelzpunkt der Diacetylverbindung, der bei 188° unkorrr. lag, sowie durch ihr spektroskopisches Verhalten wurde die Substanz als Alizarin identifiziert. Im unteren Teil des Apparates sammelte sich Hystazarin bei einer Temperatur von $300-320^{\circ}$ in feinen gelben Krystallen an, die sorgfältig ausgelesen und resublimiert wurden. Zur völligen Reinigung wurde diese Operation öfters wiederholt. Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung lag nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 213° unkorrr.

0,1800 g gaben 0,8187 g CO_2 und 0,0455 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$:		Gefunden:
C	68,67	68,86 %
H	8,74	8,91 „

Wird die Schmelztemperatur auf $170-180^{\circ}$ erhöht und die Kondensationsdauer verlängert, dann verringert sich infolge allmählicher Verseifung die Ausbeute an Äthern, während die Menge des Alizarins und Hystazarins zunimmt.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kais. Tohoku-Universität in Sendai (Japan)

Darstellung von Benzophenonderivaten

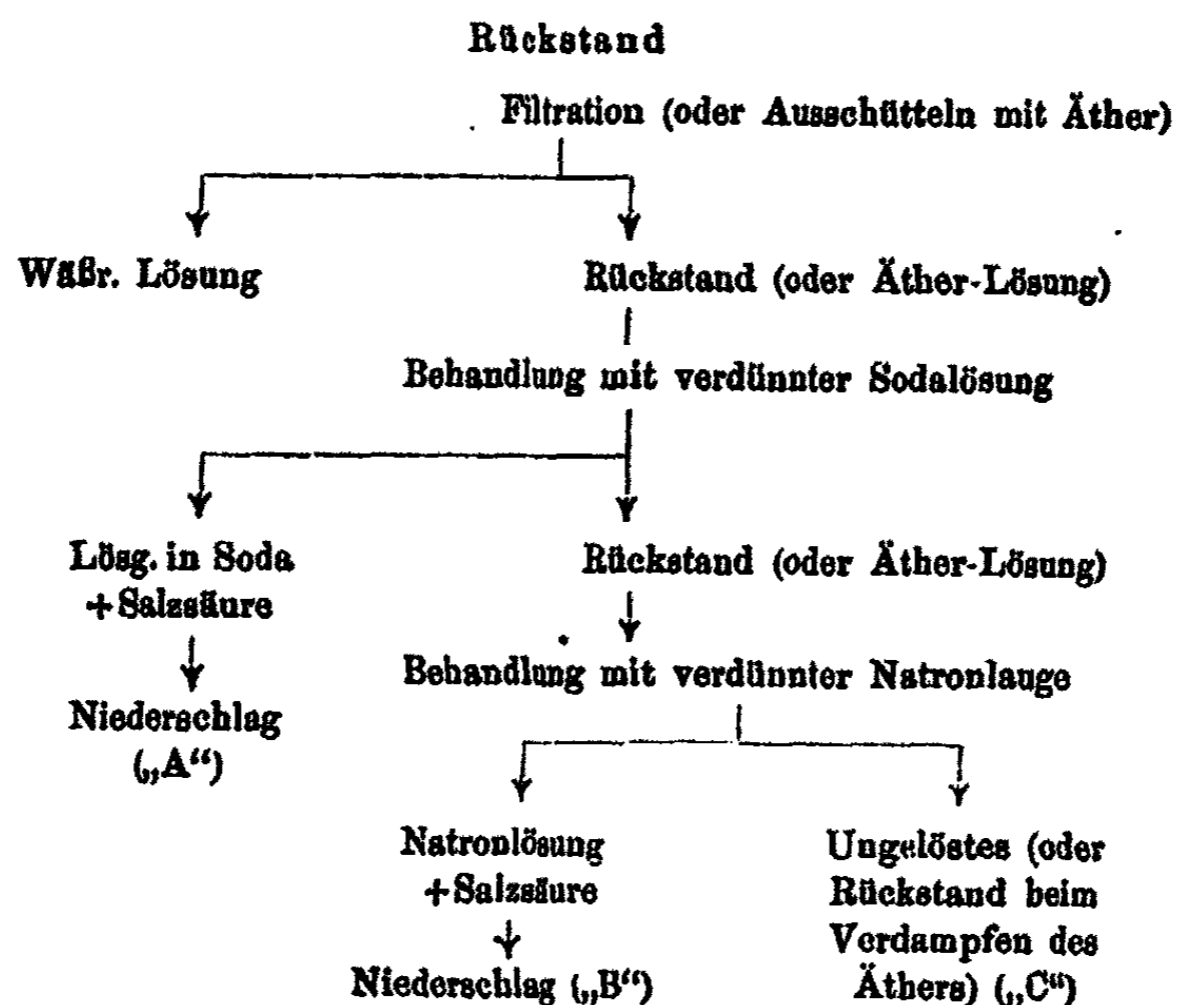
I. Teil:

Chlorhydroxybenzophenone

Von **Mosuke Hayashi**

(Eingegangen am 10. Juli 1929)

Benzoylchlorid wurde mit Chloranisol in Acetylen-tetrachlorid-Lösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert. Das Produkt wurde mit einem Überschuß von Salzsäure versetzt und mit Dampf destilliert. Der Rückstand wurde dann in folgender Weise getrennt:



Bei der Kondensation von Benzoylchlorid mit *o*-Chloranisol wurden folgende Substanzen isoliert: Chlorhydroxybenzophenon, Schmp. 180—180,5° (Substanz A), Chlormethoxybenzophenon, Schmp. 99—99,5°, und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 84—84,5° (aus Substanz C). Das Chlormethoxybenzophenon, Schmp. 99—99,5°, wurde auch durch Behandlung des Chlorhydroxybenzophenons, Schmp. 180—180,5°, mit Dimethylsulfat gewonnen.

Bei der Behandlung von Chlormethoxybenzophenon, Schmelzpunkt 99—99,5°, mit Aluminiumchlorid entstand Chlorhydroxybenzophenon, Schmp. 180—180,5°.

Im allgemeinen kondensieren sich Säurechloride mit Phenoläthern in *p*-Stellung zur Alkyloxygruppe, in einzelnen Fällen aber auch in *o*-Stellung.¹⁾ Infolgedessen kann man annehmen, daß das Chlormethoxybenzophenon vom Schmp. 99—99,5° das 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (I) ist. Blakey, Jones und Scarborough²⁾ haben festgestellt, daß, wenn 4-Methoxybenzophenon in Eisessiglösung chloriert wird, das 3-Chlor-4-methoxybenzophenon vom Schmp. 98° gebildet wird. Diese Substanz wird mit dem von mir hergestellten Chlormethoxybenzophenon, Schmp. 99—99,5°, identisch sein. Dementsprechend wird auch das Chlorhydroxybenzophenon, Schmp. 180—180,5°, das 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon (II) sein. Die Tatsache, daß diese Substanz in verdünnter Sodalösung löslich ist, entspricht dem Umstand, daß das 3'-Chlor-4'-hydroxy-2-methylbenzophenon von demselben Reagens aufgenommen wird.

Das Molekulargewicht der Substanz vom Schmp. 84—84,5° war 318, 321, und die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{13}O_3Cl$. Sie ist daher das Benzoat des 4-Benzoyl-2-chlorphenols (III).

Kondensiert man Benzoylchlorid mit *o*-Chlorphenol, so erhält man die Substanz vom Schmp. 180—180,5°, löslich in verdünnter Sodalösung, ferner eine Substanz vom Schmp. 92,5° bis 93°, die sich in verdünnter Natronlösung löst und eine Substanz vom Sdp._{3 mm} 155—157°, die in verdünnter Natronlange unlöslich ist. Die erstgenannte Substanz erwies sich

¹⁾ Houben-Weyl, Die Methoden d. org. Chemie, 2. Aufl. II, 647 und III, 894.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1927, 2867.

auf Grund des Mischschmelzpunktes als identisch mit 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon. Da die zweite Substanz von verdünnter Natronlauge aufgenommen wurde und die Analysen zu der Formel $C_{13}H_9O_2Cl$ führen, dürfte sie 3-Chlor-2-hydroxybenzophenon (IV) sein. Nencki und Stöber¹⁾ kondensierten Benzoylchlorid mit o-Chlorphenol in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid und erhielten dabei ein Chlorhydroxybenzophenon, Schmp. 176°. Diese Substanz ist aller Wahrscheinlichkeit nach das oben erwähnte 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon vom Schmelzpunkt 180—180,5°. Die dritte Substanz vom Sdp._{2 mm} 155° bis 157°, die in verdünnten Laugen unlöslich ist, dürfte das Benzoat des 2-Chlorphenols (V) sein. Die Analysenzahlen stimmen genau zur Formel $C_{13}H_9O_2Cl$. Die Verbindung ist früher schon von Messow²⁾ und Autenrieth³⁾ hergestellt worden.

Durch Kondensation von Benzoylchlorid mit p-Chloranisol wurden zwei Stoffe erhalten, die bei 95—95,5° und bei 87° bis 87,5° schmolzen. Der erstere war in verdünnter Natronlauge löslich. Die Analyse führt zur Formel $C_{13}H_9O_2Cl$, und die Verbindung ist aus den Gründen, die beim o-Chloranisol angeführt worden sind, als 5-Chlor-2-hydroxybenzophenon (VI)⁴⁾ anzusprechen. Die andere war unlöslich in verdünnter Lauge und hat nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung wie die erstere; sie ist das Benzoat des 4-Chlorphenols, das schon von verschiedenen Seiten beschrieben worden ist (VII).⁵⁾

Durch Kondensation von Benzoylchlorid mit p-Chlorphenol wurde 5-Chlor-2-hydroxybenzophenon und 4-Chlorphenolbenzoat erhalten.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse dieser verschiedenen Reaktionen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

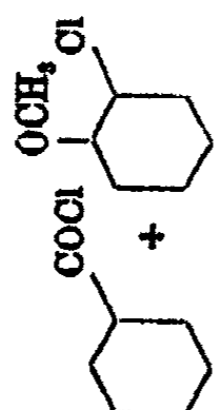
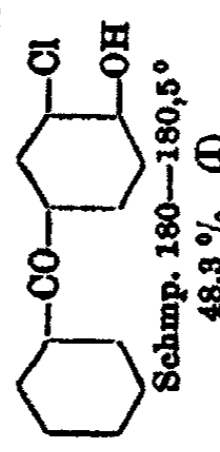
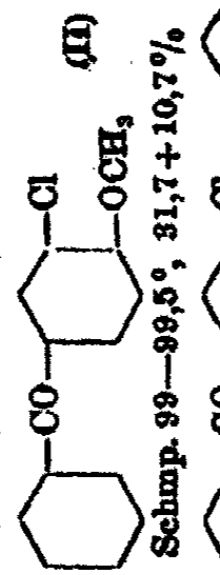
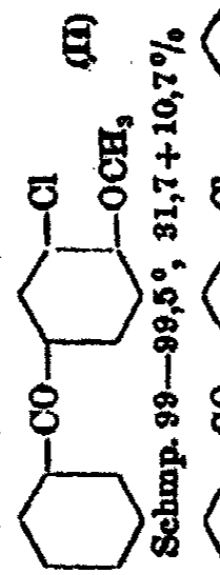
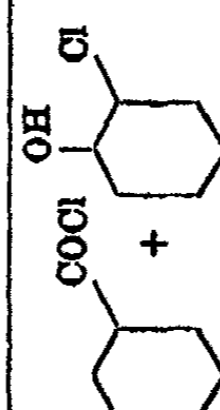
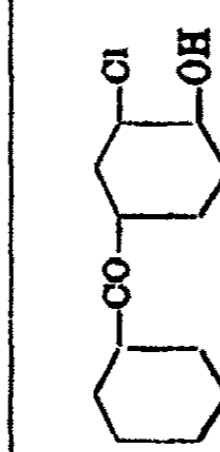
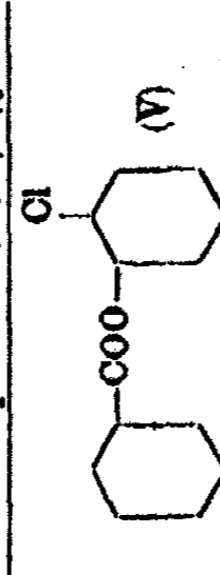
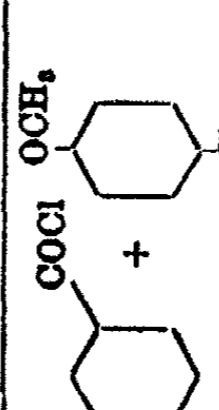
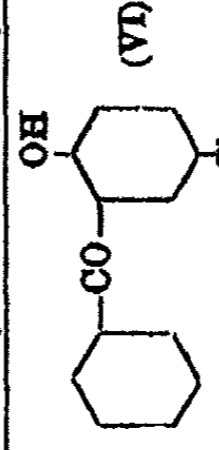
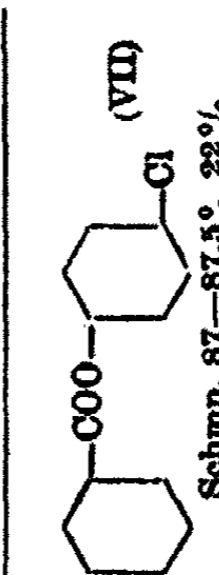
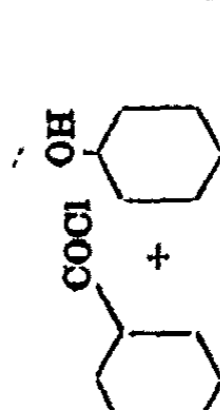
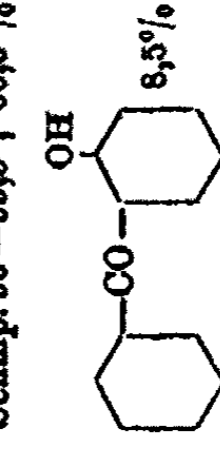
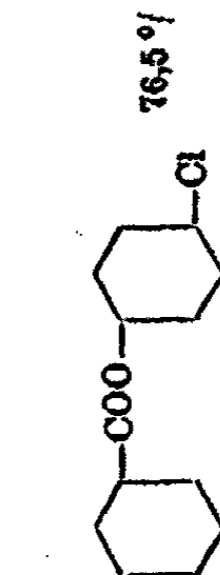
¹⁾ Ber. 30, 1771—1772 (1897).

²⁾ Jahresber. Fort. Chem. 1887, 1301, Sdp. 213—214°.

³⁾ Arch. Pharm. 233, 81 (1895); Ber. 28, Ref., 612 (1895); Chem. Zentralbl. 1895, I, 835; Sdp. 314—316°.

⁴⁾ Wittig, Ann. Chem. 446, 198 (1926).

⁵⁾ Vgl. Stanhouse, Ann. Chem. 53, 96 (1845); Messow, Jahresber. Fort. Chem. 1887, 1301; Autenrieth, Arch. Pharm. 233, 81 (1895); (Ber. 28, Ref., 613 (1895); Chem. Zentralbl. 1895, I, 835); Autenrieth u. Mühlhlinghaus, Ber. 30, 4102 (1906); Wohlleben, Ber. 42, 4872 (1909).

Produkte (Ausbeuten in %, berechnet auf Benzoylchlorid)			
Ausgangsmaterial	Löslich in verdünnter Na ₂ CO ₃ -Lösung (A)	Löslich in verdünnter Natronlauge (B)	Unlöslich in verdünnter Natronlauge (C)
	 Schmp. 180—180,5° 48,3% (I)		 Schmp. 99—99,5°, 31,7+10,7%  Schmp. 84—84,5°, 1,2%
	 44% C ₆ H ₅ O (III) Schmp. 92,5—93°, 17%	 Schmp. 155—157°, 80%	
		 Schmp. 95—95,5°, 60,5%	 Schmp. 87—87,5°, 22%
		 8,5%	 76,5%

Versuchsteil

1. Kondensation von Benzoylchlorid mit o-Chloranisol

18 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden allmählich zu einer Lösung von 18 g Benzoylchlorid (Sdp.₁₇ 84—85°) und 16,5 g o-Chloranisol (Sdp.₁₆ 90—91°) in 75 ccm Acetylentetrachlorid eingetragen; die Mischung wurde erwärmt und die Temperatur im Verlauf einer Stunde auf 120° gesteigert. Das Gemisch wurde bei 120—130° gehalten, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff annähernd beendet war, wozu etwa drei Stunden gebraucht wurden. Nach der Abkühlung wurde Eiswasser hinzugegeben und nach dem Versetzen mit reichlich Salzsäure zur Vertreibung des Acetylentetrachlorids mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und die Lösung in der auf Seite 289 beschriebenen Weise aufgearbeitet.

8-Chlor-4-hydroxybenzophenon (I). Aus dem Teil A wurden 13 g einer Substanz vom Schmp. 177—181° gewonnen, die in verdünnter Sodalösung löslich ist. Eine derartige Lösung wurde mit Tierkohle behandelt, filtriert und erneut mit Salzsäure gefällt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man säulenförmige Krystalle.

6,499 mg gaben 16,080 mg CO₂ und 2,435 mg H₂O.

7,477 mg „ 4,549 mg AgCl.

Berechnet für C₁₁H₉O₂Cl:

C	67,09
H	3,90
Cl	15,25

Gefunden:

67,37 %
4,19 „
15,05 „

Die Substanz schmilzt bei 180—181°, löst sich in der Wärme leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, weniger in der Kälte; die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist gering, noch geringer in Petroläther und in Wasser; von verdünnter Natronlauge oder Sodalösung wird sie leicht mit gelber Farbe aufgenommen.

3-Chlor-4-methoxybenzophenon (II). Aus der Lösung „B“ ließ sich keine Substanz gewinnen. Die Substanz C (15,5 g) war unlöslich in verdünnter Lauge; sie sinterte gegen 65°, war größtenteils bei 75° geschmolzen; um einen klaren Schmelzfluß zu erhalten, mußte aber bis 90° erhitzt werden.

Die Ausbeuten von „A“ und „C“ differierten je nach der angewandten Temperatur und der Erhitzungszeit. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol wurde aus „C“ 10 g rohes 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (Schmp. 98–99°) gewonnen. Nach der Abtrennung dieser Substanz hinterblieb etwa 4,5 g Rückstand (vgl. S. 295).

Das rohe 3-Chlor-4-methoxybenzophenon wurde in benzolischer Lösung mit Tierkohle behandelt und dann durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol in farblosen säulenförmigen Krystallen gewonnen.

4,278 mg gaben 10,701 mg CO₂ und 1,807 mg H₂O.
5,708 mg „ 8,259 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
O	68,14	68,22 %
H	4,50	4,78 „
Cl	14,88	14,12 „

Der Körper schmilzt bei 99–99,5°; er löst sich leicht in heißem und kaltem Benzol, in heißem Eisessig und Alkohol; in diesen beiden Mitteln ist er in der Kälte etwas weniger löslich; ganz schwer löslich in Petroläther.

1 g 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon (I) wurde in 10 ccm einer 10 prozent. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dieses Kaliumsalz wurde in 50 ccm Toluol verteilt und unter Umschütteln mit 1,8 g Dimethylsulfat versetzt; dann wurde die Mischung allmählich zum Sieden erhitzt. Nach 4 stündigem Kochen wurde das Produkt mit 30 ccm der gleichen Kalilauge versetzt und zur Vertreibung des Toluols mit Dampf destilliert. Der Rückstand wurde abgekühlt und lieferte 0,75 g eines annähernd farblosen Niederschlages. Aus der Mutterlauge wurden 0,28 g unverändertes 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon zurückgewonnen. Der Niederschlag wurde durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildete dann farblose Krystallsäulen vom Schmelzpunkt 99–99,5°, die sich nach der Mischschmelzpunktmethod als identisch mit 3-Chlor-4-methoxybenzophenon erwiesen. Rohes 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon (0,93 g) vom Schmelzpunkt 178–180° ließ sich isolieren, wenn eine Lösung von 3-Chlor-4-methoxybenzophenon (1 g) in Acetylentetrachlorid

1 Stunde lang mit 1 g wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 100 bis 110° erhitzt wurde.

4-Benzoyl-2-chlorphenolbenzoat (III). Der oben erwähnte Rückstand (4,5 g) aus den Mutterlängen des 3-Chlor-4-methoxybenzophenon ließ sich durch weitere Krystallisationen nur schwer reinigen. Er wurde daher in Acetylentetrachlorid (85 ccm) gelöst und mit 6 g Aluminiumchlorid 1 Stunde lang auf 100—110° erhitzt. Das Produkt wurde nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure (80 ccm) vermischt und durch Behandlung mit Wasserdampf vom Acetylentetrachlorid befreit. Der feste Rückstand wurde mit verdünnter Alkalilauge behandelt und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Es entstanden 8,2 g rohes 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon.

Die in Natron unlösliche Substanz (0,5 g), das 4-Benzoyl-2-chlorphenolbenzoat, schmolz roh bei 70—75° und wurde mehrfach als Alkohol krystallisiert. Sie bildete farblose, federförmige Krystalle vom Schmp. 84—84,5°.

I.	5,140 mg	gaben	18,440 mg	CO ₂	und	1,904 mg	H ₂ O.
II.	6,378 mg	„	16,724 mg	CO ₂	„	2,334 mg	H ₂ O.
	7,345 mg	„	3,070 mg	AgCl.			
	0,642 mg	„	7,128 mg	Campher.			
	0,385 mg	„	5,575 mg	„			

Schmelzpunktserniedrigung: 11,5° und 7,5° C.

	Berechnet	Gefunden:	
	für C ₂₀ H ₁₃ O ₂ Cl:	I.	II.
C	71,31	71,31	71,51 %
H	3,89	4,15	4,10 „
Cl	10,54	10,34	— „
Mol.-Gew.	336,6	318	321

Die Substanz löst sich leicht in Benzol und Eisessig; weniger in Alkohol und schwer in Petroläther.

2. Kondensation von Benzoylchlorid mit o-Chlorphenol

18 g Benzoylchlorid wurde mit 15 g o-Chlorphenol in 75 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und unter den gleichen Bedingungen wie im vorstehenden Abschnitt durch 18 g Aluminiumchlorid kondensiert. Aus der Lösung wurde 12,5 g Substanz „A“ vom Schmp. 179—181° gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 180—181°

und das Produkt wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert als 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon.

3-Chlor-2-hydroxybenzophenon(IV). Die Substanz „B“ vom Schmelzp. 90—92° wurde aus der NatronlaugeLösung mit einer Ausbeute von 4,7 g isoliert. In benzolischer Lösung wurde sie mittels Tierkohle entfärbt und nach dem Abdestillieren des Benzols durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol die genannte Verbindung in treppenförmigen, schwach gelben Krystallen gewonnen. Beim Aufbewahren bekamen die Krystalle eine schöne gelbe Färbung.

5,725 mg gaben 14,106 mg CO₂ und 2,132 mg H₂O.

7,525 mg „ 4,706 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₃ H ₉ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	67,09	67,20 %
H	3,90	4,17 „
Cl	15,25	15,47 „

Die Verbindung schmilzt bei 92,5—93° und löst sich leicht in Benzol, in heißem Alkohol und heißem Eisessig. Auch von Petroläther wird sie deutlich aufgenommen. Die Lösung in verdünnter Alkalilauge ist schön gelb.

Durch Behandlung mit Dimethylsulfat wurde sie in der gleichen Weise wie das 3-Chlor-4-hydroxybenzophenon in den Methyläther übergeführt; das Toluol wurde durch Wasserdampfdestillation abgetrieben. Der Rückstand blieb beim Abkühlen ölig; er wurde in Äther aufgenommen und diese Lösung mit verdünnter Lauge und mit Wasser behandelt. Nach dem Trocknen derselben mit Chlorcalcium wurde abdestilliert. Es hinterließ ein schwach gelbes Öl; Ausbeute 85%. Durch mehrfache Vakuumdestillation erhält man ein fast farbloses, viscoses Öl vom Sdp.₆ 173—174°.

4,828 mg gaben 12,104 mg CO₂ und 2,057 mg H₂O.

7,266 mg „ 4,253 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	68,14	68,37 %
H	4,50	4,77 „
Cl	14,88	14,48 „

Das Öl ist mit Alkohol, Benzol und Eisessig in allen Verhältnissen mischbar.

2-Chlorphenolbenzoat(V). Die Substanz „C“ (9 g), die in Alkalilauge unlöslich ist, krystallisierte auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht; sie wurde durch mehrfache Destillation im Vakuum als ein farbloses, zähes Öl vom Sdp.₃ 155—157°, mischbar mit Benzol, Alkohol oder Eisessig gewonnen.

4,895 mg gaben 11,560 mg CO₂ und 1,708 mg H₂O.

4,904 mg „ 3,012 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₃ H ₉ O ₂ Cl		Gefunden:
C	67,09	67,16 %
H	3,90	4,07 „
Cl	15,25	15,19 „

8. Kondensation von Benzoylchlorid mit p-Chloranisol

5,5 g Aluminiumchlorid wurde allmählich zu einer Lösung von 5,5 g Benzoylchlorid und 5 g p-Chloranisol (Sdp.₂₅ 94—96°) in 25 cm Acetylentetrachlorid eingetragen und das Produkt, wie schon beschrieben, aufgearbeitet.

5-Chlor-2-hydroxybenzophenon(VI). Aus dem Rohprodukt wurde keine in verdünnter Sodalösung lösliche Substanz „A“ gewonnen. Die Substanz „B“, die in verdünnter Natronlauge löslich ist, schmolz bei 89—93°; Ausbeute 5,5 g. Sie wurde in Benzollösung mit Tierkohle entfärbt und nach dem Abdestillieren des Benzols durch Krystallisation aus Alkohol in Form von schwachgelben, flachen Krystallen gewonnen; beim Aufbewahren färbten sich die Krystalle schön gelb.

5,426 mg gaben 13,877 mg CO₂ und 2,006 mg H₂O.

8,520 mg „ 5,200 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₃ H ₉ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	67,09	67,24 %
H	3,90	4,14 „
Cl	15,25	15,10 „

Die Verbindung schmilzt bei 95—95,5°. Sie löst sich leicht in Benzol, in der Hitze leicht in Eisessig und Alkohol, nur wenig in der Kälte; in Petroläther ist sie deutlich, in Wasser fast gar nicht löslich. Von kalter Alkalilauge und heißer verdünnter Sodalösung wird sie mit gelber Farbe, aber eben nicht reichlich aufgenommen.

Durch Behandlung mit Dimethylsulfat in der schon beschriebenen Weise entstand der Methyläther in annähernd quantitativer Ausbeute. Nach der Entfernung mit Tierkohle krystallisierte dieser Äther aus Alkohol in farblosen, nadel-förmigen Krystallen vom Schmp. 100,5—101°.

4,540 mg gaben 11,385 mg CO₂ und 1,909 mg H₂O.
7,884 mg „ 4,247 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	68,14	68,09 %
H	4,50	4,71 „
Cl	14,88	14,28 „

Der Äther ist in Benzol und Eisessig leicht, etwas schwieriger in heißem Alkohol oder Petroläther löslich, fast nicht in Wasser.

4-Chlorphenolbenzoat (VII). Die in verdünnter Natron-lauge unlösliche Substanz „C“ schmilzt bei 86—87° (Ausbeute 2 g) und wurde nach der Entfärbung aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, flache Krystalle vom Schmp. 87—87,5°.

4,798 mg gaben 11,756 mg CO₂ und 1,725 mg H₂O.
5,786 mg „ 3,608 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₃ H ₉ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	67,09	66,89 %
H	3,90	4,03 „
Cl	15,25	15,48 „

Das Benzoat löst sich leicht in Benzol und Eisessig, deutlich in Alkohol und in Petroläther.

Durch einstündige Behandlung mit Aluminiumchlorid in Acetylentetrachloridlösung bei 100—110° blieb die Substanz unverändert.

4. Kondensation von Benzoylchlorid mit p-Chlorphenol

Durch die Kondensation von 7,5 g Benzoylchlorid mit 6,25 g p-Chlorphenol in 25 ccm Acetylentetrachlorid unter Zusatz von 7,5 g Aluminiumchlorid wurde keine Substanz „A“ erhalten. Eine Substanz „B“, die in verdünnter Natronlauge löslich war und bei 93—94° schmolz, entstand mit geringer Ausbeute (1 g). Der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf 95—95,5° und das Produkt erwies sich durch Mischschmelzpunktbestimmung als identisch mit 5-Chlor-

2-hydroxybenzophenon. Die Substanz „C“ wurde mit einer Ausbeute von 9,5 g vom Schmp. 86—87° gewonnen und als 4-Chlorphenolbenzoat erkannt.

II. Teil:

Chlorhydroxymethylbenzophenone

Durch Kondensation von *o*-Toluylsäurechlorid mit *o*-Chloranisol wurde Chlorhydroxymethylbenzophenon, Schmp. 128° bis 129°, löslich in verdünnter Sodalösung und Chlormethoxymethylbenzophenon, Schmp. 106—106,5°, unlöslich in verdünnter Alkalilauge, gewonnen; die letztere Verbindung ließ sich auch aus der ersten durch Dimethylsulfat herstellen. Nach der allgemeinen Regel, die ich im ersten Teil dieser Arbeit mitgeteilt habe, wird die letztere Verbindung 3'-Chlor-4'-methoxy-2-methylbenzophenon oder die entsprechende 3'-Chlor-2'-methoxy-2-methylbenzophenon-Verbindung sein. Das Benzoylbenzoesäurederivat, das durch Oxydation des Chlormethoxymethylbenzophenons, Schmp. 106—106,5°, mit Kaliumpermanganat erhalten wurde, erwies sich als identisch mit 2-(3'-Chlor-4'-methoxybenzoyl)-benzoesäure (vgl. den noch nicht veröffentlichten Teil III, „Neue Isomeren bei Halogenhydroxybenzoyl-toluylsäuren“). Somit hat das Chlormethoxymethylbenzophenon, Schmp. 106—106,5°, die Konstitution eines 3'-Chlor-4'-methoxy-2-methylbenzophenons (II) und die Substanz vom Schmp. 128° bis 129° ist die entsprechende Hydroxyverbindung.

Aus *o*-Toluylsäurechlorid und *p*-Chloranisol entstand nur das 5'-Chlor-2'-hydroxy-2-methylbenzophenon (III) vom Schmelzpunkt 67,5—68°.

Aus *o*-Toluylsäurechlorid und *p*-Chlorphenol wurden 5'-Chlor-2'-hydroxy-2-methylbenzophenon und eine Verbindung vom Schmp. 46,5—47° gewonnen. Entsprechend ihrer Unlöslichkeit in verdünnten Laugen und der Analyse, die zur Formel $C_{14}H_{11}O_2Cl$ führte, handelt es sich hier um 4-Chlorphenol-*o*-Toluylat (IV).

m-Toluylsäurechlorid und *o*-Chloranisol lieferten Chlorhydroxymethylbenzophenon, Schmp. 145—146°, löslich in verdünnter Sodalösung und Chlormethoxymethylbenzophenon,

Schmelzp. 105—105,5°, unlöslich in verdünnten Laugen. Die letztgenannte Verbindung ließ sich auch aus der ersten durch Dimethylsulfat herstellen.

Nach Analogie mit dem Verhalten des *o*-Toluylsäurechlorids ist es sehr wahrscheinlich, daß der ersteren Substanz die Formel eines 3'-Chlor-4'-hydroxy-3-methylbenzophenon (V) zukommt, während die letztere der entsprechende Methyläther (VI) ist.

Durch Kondensation von *m*-Toluylsäurechlorid mit *p*-Chloranisol entstand nur das 5'-Chlor-2'-hydroxy-3-methylbenzophenon (VII) vom Schmp. 106—106,5°, löslich in verdünnten Laugen.

Ich stelle die verschiedenen Substanzen in der folgenden Tab. II zusammen.

Versuchsteil

1. Kondensation von *o*-Toluylsäurechlorid mit *o*-Chloranisol

2,3 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurde zu einer Lösung von 2,5 g *o*-Toluylsäurechlorid (Sdp.₃₈ 109—113°) und 2,5 g *o*-Chloranisol (Sdp.₁₆ 90—91°) in 10ccm Acetylentetrachlorid eingetragen und genau so weiter behandelt, wie das im Teil I für Benzoylchlorid beschrieben ist.

3'-Chlor-4'-hydroxy-2-methylbenzophenon (I). Die aus verdünnter Sodalösung erhaltene Substanz (1,1 g) schmolz ursprünglich bei 115—125°; nach der Behandlung mit Tierkohle und mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol wurden farblose, mikroskopische kleine Säulen vom Schmp. 128—129° erhalten.

5,198 mg gaben 18,001 mg CO₂ und 2,129 mg H₂O.
6,487 mg „ 3,690 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	68,14	68,28 %
H	4,50	4,59 „
Cl	14,38	14,18 „

Die Substanz ist in Eisessig und Alkohol leicht, deutlich in Benzol, sehr wenig in Petroläther löslich. Von verdünnter Sodalösung wird sie mit gelber Farbe leicht aufgenommen.

Produkte (Reinheitsbeute in % des angewandten Tolylsäurechlorids)			
Ausgangsmaterial	Löslich in verdünnter Na ₂ CO ₃ -Lösung	Löslich in verdünnter Natronlauge	Unlöslich in verdünnter Natronlauge
<p> <chem>CC1CCCCC1C(=O)Cl</chem> + <chem>COC1CCCCC1Cl</chem> → (I) </p>	<p> <chem>ClC1CCCCC1(O)OC2CCCCC2(Cl)OC</chem> Schmp. 128—129°, 25% </p>		<p> <chem>ClC1CCCCC1(O)OC2CCCCC2(Cl)OC</chem> Schmp. 106—108,5°, 58% </p>
<p> <chem>CC1CCCCC1C(=O)Cl</chem> + <chem>COC1CCCCC1Cl</chem> → (III) </p>		<p> <chem>ClC1CCCCC1(O)OC2CCCCC2(Cl)OC</chem> Schmp. 67,5—68°, 49,7% </p>	
<p> <chem>CC1CCCCC1C(=O)Cl</chem> + <chem>OC1CCCCC1Cl</chem> → (IV) </p>		<p> <chem>ClC1CCCCC1(O)OC2CCCCC2(Cl)O</chem> 19,7% </p>	<p> <chem>ClC1CCCCC1(O)OC2CCCCC2(Cl)OC</chem> Schmp. 46,5—47°, 78,7% </p>
<p> <chem>CC1CCCCC1C(=O)Cl</chem> + <chem>COC1CCCCC1Cl</chem> → (V) </p>	<p> <chem>ClC1CCCCC1(O)OC2CCCCC2(Cl)OC</chem> Schmp. 145—146°, 14,7% </p>		<p> <chem>ClC1CCCCC1(O)OC2CCCCC2(Cl)OC</chem> Schmp. 105—105,5°, 81% </p>
<p> <chem>CC1CCCCC1C(=O)Cl</chem> + <chem>COC1CCCCC1Cl</chem> → (VII) </p>		<p> <chem>ClC1CCCCC1(O)OC2CCCCC2(Cl)OC</chem> Schmp. 106—106,5°, 63% </p>	

3'-Chlor-4'-methoxy-2-methylbenzophenon (II). Eine in verdünnten Laugen lösliche Substanz wurde nicht erhalten. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine Verbindung vom Schmp. 105—107° (2,6 g), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mikroskopisch farblose Nadelchen bildete.

5,539 mg gaben 14,074 mg CO₂ und 2,574 mg H₂O.

7,227 mg „ 3,998 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	69,08	69,30 %
H	5,08	5,20 „
Cl	18,61	13,69 „

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 106° bis 106,5°; sie ist leicht in Benzol, deutlich in Eisessig, Alkohol und Petroläther löslich.

Die erstgenannte Hydroxyverbindung (0,5 g) wurde mit 10 Prozent. Natronlauge (17 ccm) aufgenommen und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Xylol (20 ccm) suspendiert und 0,8 g Dimethylsulfat unter Schütteln hinzugefügt. Das Gemisch wurde langsam erhitzt und eine Stunde im Sieden gehalten; es wurde dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt, und das Xylol durch Dampfdestillation entfernt. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen; beim Verdampfen hinterblieben 0,52 g einer Verbindung vom Schmp. 104—106°, die sich durch Krystallisation aus Alkohol in die reine Methoxyverbindung (II) überführen ließen.

0,2 g 3'-Chlor-4'-methoxy-2-methylbenzophenon wurden 10 Stunden lang mit 30 ccm einer 1 Prozent. Permanganatlösung gekocht. Der unlöslich gebliebene Anteil wurde nochmals mit 20 ccm der Permanganatlösung 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die vereinigten Lösungen wurden eingengt; beim Zusatz von Salzsäure schied sich eine Verbindung vom Schmp. 160—165° aus; nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure schmolz sie bei 179—180° und wurde durch den Mischschmelzpunkt als reine 2-(3'-Chlor-4'-methoxybenzoyl)-benzoesäure erwiesen.

2. Kondensation von o-Toluylsäurechlorid mit p-Chloranisol

2,5 g o-Toluylsäurechlorid wurden mit dem gleichen Gewicht p-Chloranisol (Sdp.₃₅ 94—96°) in 10 ccm Acetylentetrachlorid durch 2,3 g Aluminiumchlorid in der bereits beschriebenen Weise kondensiert. Es entstand in diesem Fall ausschließlich:

5'-Chlor-2'-hydroxy-2-methylbenzophenon(III). Die in verdünnten Laugen lösliche Substanz bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbe, hexagonale Krystallblättchen, die sich beim Aufbewahren intensiv gelb färbten.

6,215 mg gaben 15,580 mg CO₂ und 2,580 mg H₂O.
4,854 mg „ 2,529 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	68,14	68,87 %
H	4,50	4,65 „
Cl	14,38	14,37 „

Die Verbindung schmilzt bei 67,5—68° und löst sich sehr leicht in Benzol, leicht in Eisessig und Petroläther, deutlich in Alkohol. Die Lösung in verdünnten Alkalien ist schön gelb, aber die Löslichkeit ist gering, so daß die Substanz praktisch in konz. Alkalilauge unlöslich erscheint.

Bei der Behandlung des Alkalisalzes der Hydroxyverbindung mit Dimethylsulfat wurde in annähernd theoretischer Ausbeute 5'-Chlor-2'-methoxymethylbenzophenon gewonnen, das in rohem Zustand bei 94—100°, nach dem Reinigen mit Tierkohle und umkrystallisiert aus Alkohol bei 101,5—102° schmolz und in farblosen mikroskopischen Säulchen erhalten wurde.

5,564 mg gaben 14,100 mg CO₂ und 2,568 mg H₂O.
4,019 mg „ 2,192 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	69,08	69,11 %
H	5,08	5,17 „
Cl	13,61	13,49 „

Leicht löslich in Benzol, deutlich löslich in Eisessig und Alkohol, wenig in Petroläther.

3. Kondensation von o-Toluylsäurechlorid mit p-Chlorphenol

Zu einer Lösung von 8g o-Toluylsäurechlorid und der gleichen Menge p-Chlorphenol in Acetylentetrachlorid wurde Aluminiumchlorid hinzugegeben und die Mischung 2 Stunden lang auf 120—130° erhitzt; nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser verrührt und nach Zugabe eines Überschusses von Salzsäure mit Äther ausgezogen. Dieser Extrakt wurde ebenso weiter behandelt, wie beim Benzoylchlorid beschrieben worden ist. Eine in verdünnter Sodalösung lösliche Substanz entstand nicht; das in verdünnter Lauge lösliche Produkt schmolz roh bei 60—65° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 67,5—68°; es war also identisch mit 5'-Chlor-2'-hydroxy-2-methylbenzophenon.

4-Chlorphenol-o-Toluylat(IV). Der als Hauptprodukt entstandene, in verdünntem Alkali unlösliche Ester wurde mehrfach aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkrystallisiert und bildete dann farblose, federförmige Krystalle.

5,822 mg gaben 18,808 mg CO₂ und 2,221 mg H₂O.
4,829 mg „ 2,758 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	68,14	68,20 %
H	4,50	4,67 „
Cl	14,88	14,18 „

Der Ester schmilzt bei 46,5—47°; er löst sich leicht in Benzol, Eisessig oder Alkohol und ist auch ziemlich leicht in Petroläther löslich.

4. Kondensation von m-Toluylsäurechlorid mit o-Chloranisol

15g m-Toluylsäurechlorid (Sdp.₂₈ 108—109°) wurden mit 16g o-Chloranisol in 75 ccm Acetylentetrachlorid durch 18,8g Aluminiumchlorid kondensiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet.

8'-Chlor-4'-hydroxy-8-methylbenzophenon(V). Die in verdünnter Sodalösung lösliche Substanz schmilzt roh bei 100—115°. Sie bildet nach dem Entfärben mit Tierkohle und

Umkrystallisieren aus Benzol farblose verästelte Krystalle, die bei 145—146° schmelzen.

5,978 mg gaben 14,958 mg CO₂ und 2,457 mg H₂O.

7,136 mg „ 4,125 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	68,14	68,22 %
H	4,50	4,60 „
Cl	14,38	14,30 „

Leicht löslich in warmem und kaltem Eisessig oder Alkohol und heißem Benzol, wenig in Petroläther. Von Sodalösung wird das Produkt leicht mit schwachgelber Farbe aufgenommen.

3'-Chlor-4'-methoxy-3-methylbenzophenon (VI). Eine in verdünnter Alkalilauge lösliche Substanz wurde nicht gewonnen; das darin unlösliche Produkt schmolz roh bei 101° bis 103° und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, federförmige Krystalle vom Schmp. 105—105,5°.

7,491 mg gaben 19,905 mg CO₂ und 3,402 mg H₂O.

5,782 mg „ 3,173 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	69,08	68,83 %
H	5,03	5,08 „
Cl	13,61	13,58 „

Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Eisessig und in Alkohol, wenig löslich in Petroläther.

Aus der oben erwähnten Hydroxyverbindung wurde in der üblichen Weise durch Dimethylsulfat das 3'-Chlor-4'-methoxy-3-methylbenzophenon in annähernd theoretischer Ausbeute gewonnen.

Andererseits ließ sich Methyläther durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Acetylentetralösung fast quantitativ zu dem Phenol hydrolysieren.

5. Kondensation von m-Toluylsäurechlorid mit p-Chloranisol

3,5 g m-Toluylsäurechlorid wurden mit dem gleichen Gewicht p-Chloranisol in 20 ccm Acetylentetrachlorid durch 3,2 g Aluminiumchlorid umgesetzt. In diesem Fall konnte nach der beschriebenen Methode nur ein Produkt isoliert werden:

5'-Chlor-2'-hydroxy-3-methylbenzophenon (VII). Diese Verbindung war löslich in verdünnter Ätznatronlösung, sie schmolz roh bei 98—99° und wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form schwachgelber Krystallnadeln vom Schmp. 106—106,5° gewonnen; sie färben sich beim Aufbewahren schön gelb.

6,205 mg gaben 15,548 mg CO₂ und 2,578 mg H₂O.
4,709 mg „ 2,748 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	89,14	88,84 %
H	4,50	4,65 „
Cl	14,88	14,44 „

Leicht löslich in Benzol, mäßig löslich in Eisessig oder Petroläther, ziemlich löslich in Alkohol. In verdünnten Alkalilaugen mit gelber Farbe nicht sehr löslich; in konz. Laugen praktisch unlöslich.

10 g der Hydroxyverbindung wurden mit Dimethylsulfat veräthert zu 5'-Chlor-2'-methoxy-3-methylbenzophenon. Der mit 90% Ausbeute entstehende Äther schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 70,5—71° und bildete farblose, hexagonale, mikroskopisch kleine Blättchen.

6,210 mg gaben 15,710 mg CO₂ und 2,766 mg H₂O.
6,157 mg „ 3,885 mg AgCl.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₃ O ₂ Cl:		Gefunden:
C	89,08	89,00 %
H	5,08	4,98 „
N	13,81	13,60 „

Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Eisessig; mäßig in Alkohol oder Petroläther.

III. Teil:

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anisol

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anisol ist bereits von Henry und von Autenrieth studiert worden¹⁾, die die Bildung von reinem p-Chloranisol festgestellt haben.

¹⁾ Henry, Ber. 2, 711 (1869); Autenrieth, Arch. Pharm. 233, 81 (1895).

Einen späteren Bericht habe ich nicht finden können, wohl aber konnte ich feststellen, daß bei der Kondensation des Antenriethschen Chloranisols mit Phthalsäureanhydrid kein einheitliches Produkt entstand; ich machte daher verschiedene Versuche, um die Zusammensetzung des Antenriethschen Chloranisols zu ergründen. Die Ergebnisse waren aber nicht sehr befriedigend; dagegen wurde durch die Kondensation jenes Anisols mit Säurechloriden Klarheit über seine Zusammensetzung geschaffen.

Bei der Kondensation des Antenriethschen Chloranisols mit Benzoylchlorid, o- oder m-Toluylsäurechlorid ergab sich folgendes:

Die Produkte, die entstehen sollten, wenn reines o-Chloranisol mit den Säurechloriden umgesetzt wurde, erhielt man bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in einer Ausbeute von 7—10% mit o-Toluylsäurechlorid in 65—75% Ausbeute und mit m-Toluylsäurechlorid in 9% Ausbeute. Durch die Kondensation von Antenriethschem Chloranisol mit Phthalsäureanhydrid wurde 2-(3'-Chlor-4'-hydroxybenzoyl)-benzoesäure in etwa 5% Ausbeute isoliert.

In Berücksichtigung dieser Tatsache und der guten Ausbeuten von Benzophenon- oder Benzoyl-Benzoesäure-Derivaten bei der Kondensation von o-Chloranisol mit Benzoylchlorid s. den Aufsatz I) oder o- und m-Toluylsäurechlorid (Aufsatz II), oder Phthalsäureanhydrid, über die im noch nicht veröffentlichten IV. Aufsatz, „Eine neue Isomerie bei Halogenhydroxybenzoylbenzoesäuren“, berichtet werden wird, dürfen wir schließen, daß das Antenriethsche p-Chloranisol mindestens 10% o-Chloranisol enthält.

Auch die Literaturangaben über die Siedepunkte der Chloranisole schwanken recht sehr; o-Chloranisol siedet bei 195° bis 196° und p-Chloranisol bei 197,7°; dementsprechend erscheint die Trennung der beiden Chloranisole durch fraktionierte Destillation sehr schwierig. Meine Versuche haben das auch bestätigt; jede Fraktion des Antenriethschen Chloranisols gab, auch nach mehrfacher Destillation, mit Benzoylchlorid kondensiert Chlorhydroxybenzophenone in ungefähr den gleichen Ausbeuteverhältnissen.

Durch Nitrierung von o-Chloranisol erhält man 2-Chlor-

4-nitroanisol¹⁾ und aus p-Chloranisol entstehen durch konz. Salpetersäure 4-Chlor-2-nitroanisol und 4-Chlor-2,6-dinitrophenol.²⁾

Infolgedessen sollte bei der Nitrierung von Autenrieth'schem Chloranisol unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch dieser Nitroverbindungen erhalten werden. Es konnten aber nur 4-Chlor-2,6-dinitrophenol und 4-Chlor-2-nitroanisol gewonnen werden, während sich 2-Chlor-4-nitroanisol nicht nachweisen ließ. Versuche zur Trennung des Gemisches von 2-Chlor-4-nitroanisol und 4-Chlor-2-nitroanisol durch Wasserdampf führten nicht zum Ziele.

Wie ich bereits oben gesagt habe, ist es sehr schwierig, die Komponenten einer Mischung der Chloranisole zu trennen oder auch nur sie festzustellen. Verhältnismäßig leicht lassen sich aber die Benzophenonderivate trennen, so daß man auf diese Weise die Bestandteile qualitativ und quantitativ nachzuweisen vermag.

Versuchsstell

Autenrieth's p-Chloranisol. Kahlbaumsches Anisol wurde destilliert und die bei 150—153° unter 762 mm Druck übergehende Fraktion isoliert. 240 g dieses Anisols und 470 g Phosphorpentachlorid wurden in einem Destilliergefäß mit Kühler im Verlauf einer Stunde auf 80° und dann 3 Stunden lang auf 80—100° erhitzt. Als die Reaktion nachgelassen hatte, wurde das Gemisch weiter bis auf 130° erhitzt; dann wurde abgekühlt, mit Eiswasser verrührt, mit Äther extrahiert und diese Lösung zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Vakuumdestillation des Rückstandes der Ätherlösung wurde eine Fraktion (30 g) vom Sdp.₁₄ 82—85° und

¹⁾ Fischli, Ber. 11, 1463 (1878); Reverdin, Ber. 29, 2598 (1896); Reverdin, Bl. [3] 17, 118 (1897); Reverdin u. Eckard, Ber. 32, 2622 (1899); Reverdin u. Eckard, Jahresber. Fort. Chem. 1899, 1625.

²⁾ Reverdin, Ber. 29, 2599 (1896); Reverdin, Jahresber. Fort. Chem. 1896, 1157; Reverdin, Bl. [3] 17, 119 (1897); Reverdin u. Eckard, Ber. 32, 2623 (1899); Reverdin u. Eckard, Jahresber. Fort. Chem. 1899, 1625.

eine zweite (228 g) vom Sdp.₁₄₋₂₀ 85—105° gewonnen. Da die Produkte einen üblen Geruch besaßen, wurde die letztere Fraktion nochmals mit Ätzlauge durchgeschüttelt, mit Wasserdampf destilliert, das Öl in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und fünfmal unter vermindertem oder gewöhnlichem Druck destilliert. Weil dadurch der üble Geruch noch nicht beseitigt war, wurde diese Behandlung nochmals wiederholt. Bei der erneuten Vakuumdestillation entstanden drei Fraktionen. Die erste vom Sdp.₁₇ 85° (5 g), die zweite vom Sdp.₁₇ 85—87° (15 g) und die dritte vom Sdp.₁₇ 87—89° (120 g). Alle waren schwach gelb und hatten keinen unangenehmen Geruch. Für die folgenden Versuche benutzte ich die Hauptfraktion vom Sdp.₁₇ 87—89° als Autenrieths p-Chloranisol.

a) Kondensation von Autenrieths Chloranisol
mit Benzoylchlorid, o- und m-Toluylsäurechlorid

Die Einzelheiten sind in folgender Tabelle S. 310—311 enthalten.

Hierzu ist zu bemerken:

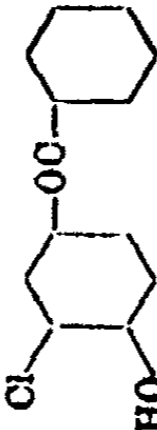
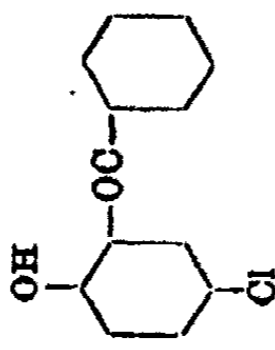
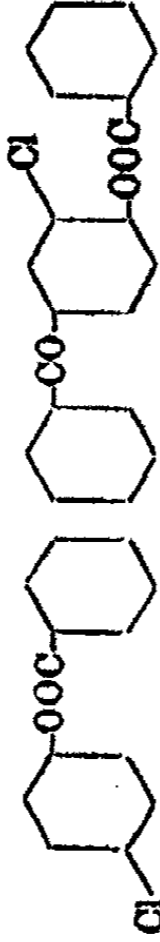
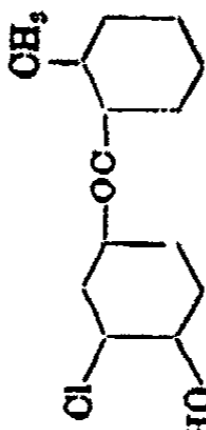
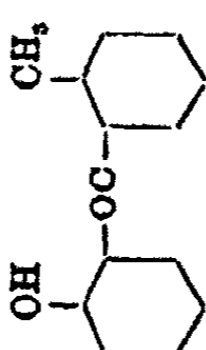
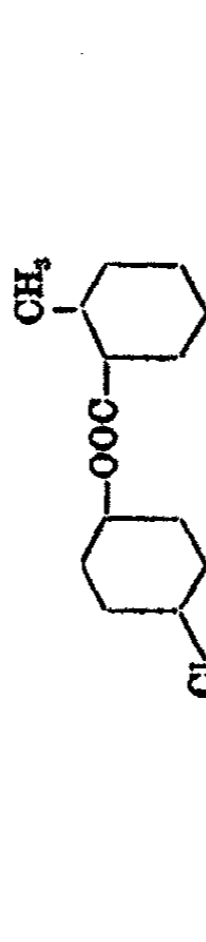
I. 17,5 g Aluminiumchlorid wurden zu einer Lösung von 17,5 g Benzoylchlorid und 16 g Autenrieths Chloranisol in 80 ccm Acetylentetrachlorid gegeben und das Produkt in der üblichen Weise aufgearbeitet.

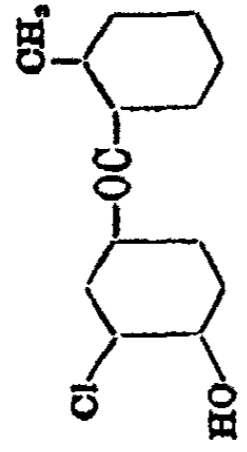
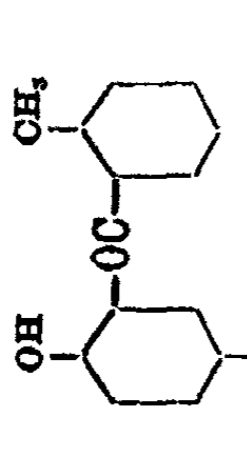
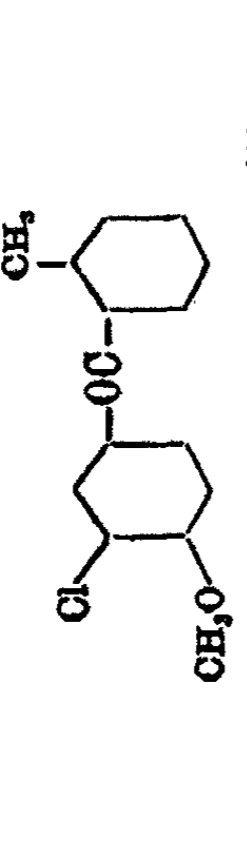
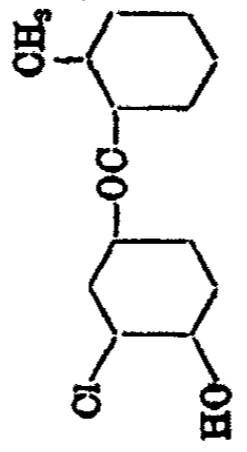
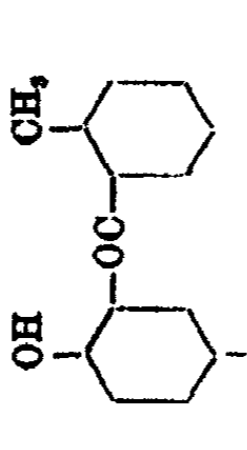
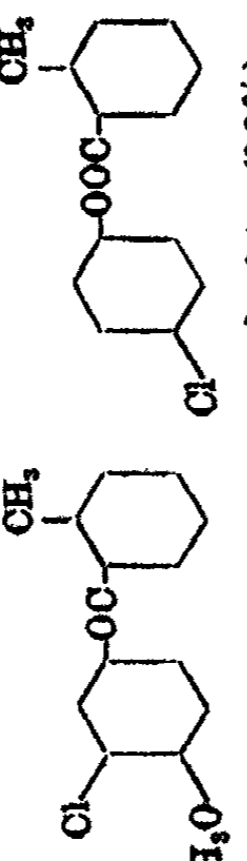
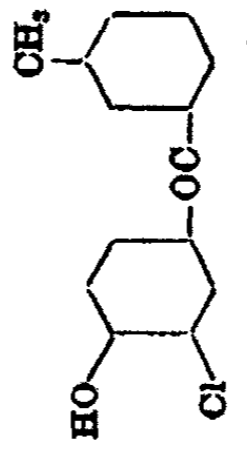
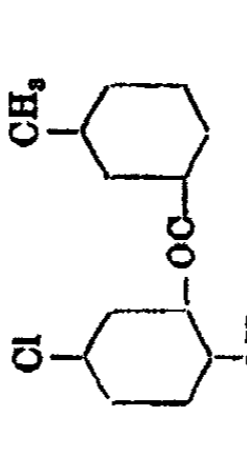
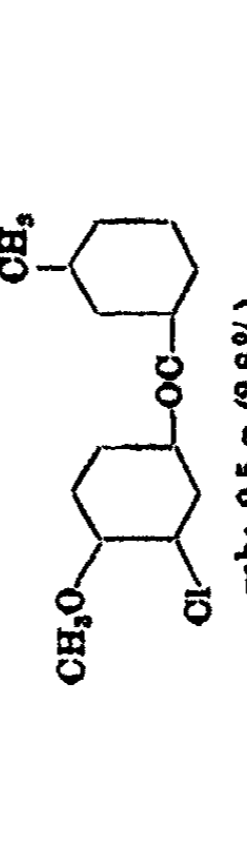
IIa. Die Mengenverhältnisse waren: 21 g o-Toluylsäurechlorid, 20 g Chloranisol, 80 ccm Acetylentetrachlorid und 18 g Aluminiumchlorid.

IIb. Mengenverhältnisse: 12 g o-Toluylsäurechlorid, gelöst in 15 ccm Acetylentetrachlorid, vermischt mit 10 g Chloranisol; 12 g Aluminiumchlorid wurden zugefügt und das Gemenge 4 Stunden lang auf 95—100° erhitzt.

IIc. 10 g o-Toluylsäurechlorid, 10 g Chloranisol, 15 ccm Acetylentetrachlorid und 9 g Aluminiumchlorid wurden vier Stunden lang auf 65—75° erwärmt.

III. 11 g m-Toluylsäurechlorid und 10 g Chloranisol wurden in 15 ccm Acetylentetrachlorid gelöst und mit 9 g Aluminiumchlorid im Laufe von 2 Stunden auf 100° und dann 3 Stunden auf 130—135° erhitzt.

Produkte (% der theoretischen Ansbeute berechnet auf Chloranisol)				
	Löslich in verdünnter Sodaaesung	Löslich in verdünnter Natronlaesung	Unlöslich in verdünnter Natronlaesung	
I. Benzoylchlorid	 <p>roh; Schmp. 177—179°, 2 g (7,7%) rein; aus Alkohol kryst.; Schmp. 180—180,5°, 1,5 g (5,7%)</p>	 <p>roh; Schmp. 90—95°, 15 g (57,4%); rein; aus Alkohol kryst.; Schmp. 95—95,5°, 15,5 g (46,7%)</p>	 <p>(roh; Schmp. 70—75°, 9,3 g; nach fraktionierter Krystallisation aus Alkohol) rein; Schmp. 87—87,5°, rein; Schmp. 84,5—85° 5,5 g (21,1%)</p>	
II. o-Toluylsäurechlorid ^(a)	 <p>roh; Schmp. 115—119°, 2,2 g (6,4%) rein; umkryst. aus Benzol; Schmp. 128—129°, 1,5 g (4,8%)</p>	 <p>roh; Schmp. 50—65°, 21,7 g (62,8%); rein; umkrystallisiert aus Alkohol; Schmp. 67,5 bis 68°, 15 g (43,3%)</p>	 <p>rein; umkrystallisiert aus Alkohol; Schmp. 46,5—47°, 0,3 g (0,87%)</p>	

b)	 <p>rein; Schmp. 128—129°, 0,6 g (8,5%)</p>	 <p>rein; Schmp. 67,5—68°, 5 g (28,9%)</p>	 <p>rein; Schmp. 106—106,5°, 0,7 g (8,8%)</p>
e)	 <p>rein; Schmp. 128—129°, 0,2 g (1,2%)</p>	 <p>rein; Schmp. 67,5—68°, 4,8 g (27,7%)</p>	 <p>rein; Schmp. 106—106,5°, 1,05 g (5,8%)</p> <p>roh; 0,4 g (2,8%)</p>
III. m-Tolylsäurechlorid	 <p>rein; Schmp. 145—146°, 1 g (5,8%)</p>	 <p>roh; Schmp. 95—100°, 10 g (57,8%)</p> <p>rein; umkryst. aus Alkohol; Schmp. 106—106,5°, 7,5 g (43,8%)</p>	 <p>roh; 0,5 g (2,8%)</p>

**β) Kondensation von Autenrieths Chloranisol
mit Phthalsäureanhydrid**

25 g Aluminiumchlorid wurden zu einer Lösung von 10 g Phthalsäureanhydrid und 10 g Autenrieths Chloranisol in 50 ccm Acetylentetrachlorid gegeben und dann etwa eine Stunde auf 70° und 10 Stunden auf 70—75° erhitzt. Der Rückstand wurde mit Eiswasser verrührt, nach dem Zusatz von reichlich Salzsäure mit Dampf destilliert; das Zurückbleibende wurde in Äther aufgenommen.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit wurden 1,5 g Phthalsäure zurückgewonnen. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung behandelt und diese mit Salzsäure angesäuert. Es entstand ein Niederschlag, der bei 175—185° unter Gasentwicklung schmolz.

Nachdem die Substanz mehrfach mit warmem Wasser dekantiert worden war, wurde sie fraktioniert aus Alkohol oder Benzol krystallisiert und in zwei Produkte geschieden. Das eine schmolz bei 195—198° (5 g), das andere bei 202—215° (2 g). Nach Krystallisation aus Eisessig erwies sich das erste als reine 2-(5'-Chlor-2'-hydroxybenzoyl)-benzoesäure (3 g = 15,5%), das andere als reine 2-(3'-Chlor-4'-hydroxybenzoyl)-benzoesäure (Ausbeute 0,9 g = 4,6%). Das Filtrat von dem oben erwähnten Niederschlag und die beim Dekantieren erhaltenen Lösungen wurden eingeengt und lieferten 2,5 g Phthalsäure.

Sendai, Juni 1928.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Biologischen Reichsanstalt in Berlin-Dahlem

Kernsynthese von Ketimiden und Ketonen durch Kondensation von Nitrilen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen

Von J. Houben

I. Ketimide und Ketone aus Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Mesitylen, Naphthalin und Thiophen

Von J. Houben und Walter Fischer

(Eingegangen am 15. August 1929)

Das Gattermannsche Verfahren, Phenole und besonders deren Äther mit Blausäure und Chlorwasserstoff zu Phenol- bzw. Phenoläther-aldehyden zu kondensieren, hat sich bei den Polyphenolen, zumal solchen mit metaständigen Hydroxylgruppen wie Resorcin, Phloroglucin und Oxyhydrochinon, ohne weiteres auf Nitrile übertragen, das heißt um eine Polyphenol-keton-synthese erweitern lassen.

Schwieriger erwies sich diese Erweiterung bei den freien Monophenolen, von denen zunächst nur ein zweikerniges, das α -Naphthol, in dem gewünschten Sinne zur Umsetzung zu bringen war, während von den einkernigen lediglich die Äther, wie Anisol, Phenetol, o-, m- und p-Kresyläther — letzterer in Orthostellung zum Oxalkyl — reagierten. Die freien Monophenole entzogen sich vorerst der Kernsynthese durch Bildung von Acylimino-aryläthern, die sich bis jetzt weder in Ketimidophenole umlagern, noch auch — bemerkenswerterweise — im Kern zu Ketimido-phenylimino-äthern substituieren ließen.

Inzwischen konnten wir jedoch zeigen, wenn auch zunächst erst mit unserem „Testnitril“, dem Trichloracetonitril, daß sich bei geeigneter Arbeitsweise auch die freien und einwertigen

Phenole der Benzolreihe sogar mit ausgezeichneten Ausbeuten in Ketimido- bzw. Ketonverbindungen verwandeln lassen, d. h. die Iminoätherbildung zugunsten der Kernsynthese fast völlig unterdrückt werden kann.¹⁾ Sobald es gelungen ist, auch andere Nitrile als das genannte mit den einkernigen Phenolen zu Ketimidophenolen zu kondensieren, so wie wir es beim α -Naphthol schon mit fünf verschiedenen Nitrilen getan haben, kann die Übertragung der Gattermannschen Phenol-aldehydsynthese auf Nitrile als völlig durchgeführt gelten.

Die Möglichkeit der Bildung solcher Ketimidverbindungen durch Umlagerung zwang uns zu eingehender Befassung mit den als Ausgangsstoffe für einen solchen Vorgang in Betracht kommenden Acyliminoaryläthern, die wir nicht nur in Form ihrer Chlorhydrate, sondern sogar in freiem Zustande, selbst von Polyphenolen wie Brenzcatechin und Hydrochinon, erhalten konnten. Als wir jedoch bei sechsständigem Erhitzen eines vollständig verflüssigten Systems, Trichloracetiminophenylätherchlorhydrat + Aluminiumchlorid in Benzol, mit überschüssigem Chlorwasserstoff in der Druckflasche auf 70° auch nicht zum allergeringsten Teile eine Umlagerung in das Ketimid erzielen konnten, während sich unsere Keton-synthese schon bei Zimmertemperatur, ja bei 0° vollzieht, war es endgültig klargestellt, daß letztere nur durch unmittelbare Kernsubstitution aus Phenol und Nitril bzw. dem entsprechenden Chlorwasserstoffadditionsprodukt, unter Mitwirkung des Lösungsmittels zustande kommt.

Handelt es sich aber um direkte Kernsubstitutionen, so hat nach einer früheren Äußerung des einen von uns²⁾ „bei der weitgehenden Ähnlichkeit der Acyl- und Acylimidchloride miteinander unter diesen Umständen die Übertragung der Friedel-Craftsschen Synthese von den Acylchloriden auf ein Acylimidchlorid weniger Auffallendes als die Beschränkung dieser Erweiterung auf die an Sauerstoff oder vielleicht noch an Schwefel gebundenen Aryle“.

Damit trat der Gedanke, der uns früher nur in der Ferne hatte vorschweben können, in den Vordergrund, solche Kernsynthesen von Ketonen auch durch Kondensation von

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Arbeit, dieses Journ. 123, 89 (1929).

²⁾ J. Houben, Ber. 59, 2879 (1926).

aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Naphthalin, sowie von heterocyclischen Verbindungen wie Thiophen usw. mit Nitrilen durchzuführen. Daß Gattermann derartige Versuche mit der Blausäure bzw. ihrem Sesquichlorhydrat ohne irgendeinen Erfolg angestellt hat¹⁾, war uns freilich bekannt. Eine ziemliche Vertrautheit mit der Eigenart der hier in Frage kommenden Reaktion und fortschreitende Verbesserung der Arbeitsweise brachte uns aber schon bei den ersten Versuchen, die wir am Benzol, Toluol, Mesitylen, Naphthalin, Thiophen usw. anstellten, einen vollen Erfolg, wobei uns mehr noch als der glatte Verlauf der Umsetzung die hohen Keton- bzw. Ketimidausbeuten überraschten, die wir gleich von Anfang an erzielten.

Mit diesen Ergebnissen ist der Synthese ein neues Feld erschlossen und sind wir über die Übertragung der Gattermannschen Phenol-aldehydsynthese erheblich hinausgegangen. Denn es handelt sich hier um einen nicht unwesentlichen Ausbau der bekannten Friedel-Craftsschen Synthese, vor welcher unsere Methode den Vorteil voraus hat, durchweg bei mäßiger Wärme, ja bei Zimmertemperatur oder 0° zu verlaufen, in den entstehenden Ketimiden eine interessante, noch wenig untersuchte Zwischenstufe zu besitzen und je nach den Umständen die Isolierung des Umsetzungsproduktes als Ketimidchlorhydrat, Ketimid oder Keton zu gestatten. Außerdem entbehrt unsere Synthese des oft gewaltsamen Charakters der Friedel-Craftsschen, wie wir denn auch die dort häufig eintretende Verschiebung oder Abspaltung von Seitenketten, die nach Lacourt²⁾ sogar bei 20° vor sich gehen kann, bisher nicht beobachten konnten.

Natürlich machen wir jetzt auch Versuche, Blausäure, Brom- und Chlor-cyan sowie eine Anzahl anderer Nitrile, Dicyan, Säurecyanide und Cyan-fettsäuren mit ihren Abkömmlingen dieser Reaktion zu unterwerfen, und werden systematisch nicht nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch ihre verschiedenen Derivate samt den heterocyclischen Verbindungen auf ihre Kernkondensierbarkeit mit Nitrilen unter-

¹⁾ L. Gattermann u. K. Schnitzspahn, Ber. 31, 1770 (1898).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1929, I, 2048.

suchen. Daß wir hier auf positive Ergebnisse rechnen dürfen, zeigt der zunächst untersuchte Fall des Thiophens, das sich glatt in α -Trichloraceto-thiänon überführen ließ.

Bei der näheren Untersuchung der chemischen Eigenschaften der von uns dargestellten Ketimine fanden wir eine zweite, uns stark interessierende Reaktion. Sie vollzieht sich bei der Behandlung der aromatischen Trichloracetimidverbindungen mit alkoholischem oder warmem wäßrigem Alkali, in besonders charakteristischer Weise aber auch beim Stehenlassen ätherischer usw. Lösungen mit ganz geringen Mengen pulverförmigen Ätzalkalis und besteht in einer mehr oder weniger glatten Spaltung des betreffenden Ketimins in Chloroform und Nitril:



Es handelt sich um einen durch das Alkali katalysierten Molekülzerfall, wobei das Alkali als der Katalysator vollständig unverändert bleibt, auch die intermediäre Bildung etwa einer Imidkaliumverbindung $\text{Ar.C}(\text{NK})\text{CCl}_3$, bis jetzt nicht nachgewiesen oder beobachtet werden konnte. Dieser Zerfall gibt in Verbindung mit der von uns beschriebenen kernsynthetischen Methode ein neues Verfahren zur Einführung der Cyangruppe in aromatische Verbindungen an die Hand: Man kondensiert mit Trichloracetonitril zur Trichloracetimidverbindung und spaltet diese mit Ätzalkali in Chloroform und das entsprechende Arylcyanid. Wir haben die neue Methode bereits benutzt, um einige, bisher noch unbekannte Nitrile aufzubauen, und hoffen, darüber demnächst berichten zu können. Das Verfahren ist uns um so erwünschter, als uns gerade die Nitrile als Bausteine für unsere Keton-synthesen dienen.

Die weitere Bearbeitung des neu erschlossenen Gebiets behalten wir uns ausdrücklich vor und erwarten, hierbei nicht gestört oder zu Einsprüchen gezwungen zu werden, wie sie die fälschlich sogenannte „Hoeschsche Reaktion“ zur Folge gehabt hat.

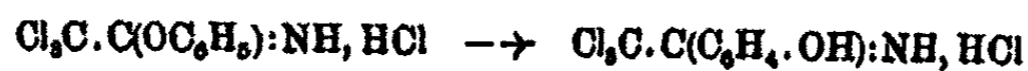
Als Vorbild unserer Synthese betrachten wir die von R. Scholl und seiner Schule ausgeführten Aldoximierungen

der Benzolkohlenwasserstoffe mittels Knallquecksilbers.¹⁾ Bei späterer Gelegenheit werden wir hierauf eingehender zu sprechen kommen müssen, weshalb wir hier davon absehen.

Beschreibung der Versuche

Untersuchung der Umlagerungsfähigkeit von Trichloracetiminophenylätherchlorhydrat

1. Versuch. 27 g Trichloracetiminophenylätherchlorhydrat, dargestellt aus 9,5 g Phenol, 11 ccm Trichloracetonitril, 20 ccm Äther durch Einleiten von Chlorwasserstoff, gewaschen und getrocknet, wurden mit vielen massiven Glaskugeln und 20 ccm Benzol versetzt, wobei eine wesentliche Verflüssigung nicht zu beobachten war. Es wurden jetzt 26 g unter Petroläther feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzugegeben, worauf nach kurzem Schütteln plötzliche Erwärmung und völlige Verflüssigung eintrat und sich eine braune, leichtbewegliche Lösung bildete, die mit Chlorwasserstoff gesättigt und sodann 14 Tage verschlossen aufbewahrt wurde. Nach dieser Zeit wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen, rasch mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, der alkalische Auszug zum Sieden erhitzt, angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Es fand sich keine p-Oxybenzoesäure vor, womit der Beweis geliefert war, daß eine Umlagerung oder Umwandlung des Iminoäthersalzes in p-Trichloracetiminophenol-hydrochlorid



nicht eingetreten war. Denn das Trichlorketimid hätte beim Erhitzen mit verdünntem Alkali unter Chloroformabspaltung p-Oxybenzoesäure erzeugen müssen.

2. Versuch. 27 g wie oben bereitetes Trichloracetiminophenylätherchlorhydrat wurden mit nur 10 ccm Benzol und 26 g Aluminiumchlorid verflüssigt, die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und in der Druckflasche 6 Stunden lang auf 70° erhitzt, dann wie oben aufgearbeitet, aber keine Spur p-Oxy-

¹⁾ Zum Beispiel Scholl, Ber. 32, 8492 (1899); 36, 10 (1903); Scholl u. Kacer, Ber. 36, 822 (1903) usw.

benzoesäure gefunden. Im Hinblick auf den nächsten Versuch ist bemerkenswert, daß auch keine Benzoesäure gefunden wurde, wie sie an sich durch Umsetzung des Benzols mit Aluminiumchlorid und mit durch den Zerfall des Iminoäthers etwa entstehendem Nitril sich hätte beim Erwärmen mit Alkali bilden können. Wenn also der früher schon von uns berichtete¹⁾, beim Erhitzen eintretende Zerfall des Iminoäthersalzes in Trichloracetonitril, Phenol und Chlorwasserstoff eingetreten ist, muß das Nitril durch Polymerisation seine Reaktivität eingebüßt haben.

Synthese von ω -Trichloracetophenon, $C_6H_5 \cdot COCl_3$,
aus Benzol und Trichloracetonitril

26 g feingepulvertes Aluminiumchlorid werden mit 20 ccm Benzol übergossen und 10 ccm Trichloracetonitril zugefügt, das Gemisch im Rundkolben an einen Kippischen Chlorwasserstoffentwickler (Salmiak und konz. Schwefelsäure) angeschlossen und durch das bis über die Oberfläche geführte, aber nicht eintauchende Zuleitungsrohr die Luft aus dem Kolben durch Chlorwasserstoff verdrängt. Der Bedarf an letzterem ist dann zunächst gering, so daß beim Schütteln oder schwachem Erwärmen leicht ein Druck in dem verschlossenen Kolben entsteht. Trotzdem muß allmählich etwas Wärme zugeführt und gleichzeitig Chlorwasserstoff eingepreßt werden, was endlich die Reaktion in einen immer schneller werdenden Gang bringt. Allmählich kann man das Wasserbad auf etwa 70° erwärmen, ohne daß ein Druck im Reaktionskolben, kenntlich durch eine Rückwanderung von Chlorwasserstoff durch die zwischengeschaltete, mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche, sich bemerkbar macht. [Zur Technik des HCl-Einleitens vergleiche man Houben und Fischer, Ber. 60, 1766 (1927)]. In etwa 30 Min. geht alles Aluminiumchlorid mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Man läßt 2 Tage stehen, gießt auf Eis, fügt Äther hinzu, trennt die ätherische Schicht ab, wäscht einmal mit Wasser und dampft Äther und Benzol ab. Den Rückstand löst man in Petroläther, filtriert vom Trichloracetamid ab und verdunstet das Lösungsmittel. Das zurückbleibende Keton²⁾ geht unter

¹⁾ Ber. 60, 1764 (1927).

²⁾ Vgl. Gautier, Ann. chim. phys. (6) 14, 396 (1888).

15 mm Druck bei 120—121° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 70% der theoretischen über. Beim Kochen mit Natronlauge spaltet es sich glatt in Chloroform und Benzoesäure, die sich also auf diese Weise bequem aus Benzol herstellen läßt.

Synthese von ω -Trichlormethyl-p-tolylketon, $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, aus Toluol und Trichloracetonitril

Es wird wie beim Benzolversuch gearbeitet unter Verwendung von 22 ccm Toluol statt des Benzols. Die Reaktion kommt hier beim Schütteln rasch in Gang und wird bald so heftig, daß öfters mit Wasser gekühlt werden muß. Die Aufarbeitung kann schon am anderen Tage erfolgen und wird wie beim Benzol vorgenommen; nur die Trennung von Trichloracetamid fällt fort. Man erhält das bis jetzt noch nicht beschriebene Keton bei der Destillation im Vakuum als stark riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 137° und vom Sdp.₂₀ 144° in einer Ausbeute von 98% der Theorie. An seiner chemischen Konstitution als derjenigen eines p-Ketons kann ein Zweifel nicht bestehen. Denn es spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Natronlauge glatt in Chloroform und p-Toluylsäure vom Schmp. 176—178° (nach Krystallisation aus Wasser).

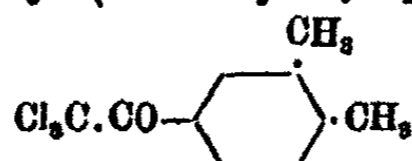
0,1884 g gaben 0,2514 g AgCl (Carius).

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}_3$:
Cl 44,82

Gefunden:
44,94%

Diese Synthese gibt also zugleich ein einfaches und ergiebiges Verfahren zur Darstellung von p-Toluylsäure aus Toluol an die Hand, wobei als Nebenprodukt quantitativ Chloroform gewonnen werden kann, wenn die Zersetzung des Trichlorketons mit genügend verdünnter Alkalilauge vorgenommen wird.

Synthese von
Trichlormethyl-(dimethyl-8,4-phenyl)-keton



aus o-Xylol und Trichloracetonitril

13 g feingepulvertes Aluminiumchlorid werden unter Eiskühlung erst mit 12,8 ccm o-Xylol, dann mit 10 ccm Trichlor-

acetonitril versetzt und dem zuerst ziemlich steifen Brei unter Kühlung erst mit Eis, dann mit Wasser Chlorwasserstoff zugeleitet, wobei allmählich unter Braunfärbung Verflüssigung eintritt. Am nächsten Tage war die Flüssigkeit infolge Ausscheidung eines Ketimidchlorhydrat-Aluminiumchlorid-Doppelsalzes fast völlig erstarrt. Sie wurde durch Zugabe von Äther verflüssigt, auf Eis gegeben und weiter in der oben beim Benzolversuch beschriebenen Weise aufgearbeitet. So erhielt man ein durch Trichloracetamid und andere Verunreinigungen noch stark getrübbtes Keton, das aber einen ziemlich scharfen Siedepunkt von 157—158° bei 11 mm Druck zeigte und in einer Ausbeute von 60% der theoretischen erhalten wurde. Zur Reinigung wurde es etwa 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann abermals im Vakuum fraktioniert und in drei Fraktionen vom Sdp. 165—167°, 167—168° und 168—170° bei 16 mm Druck aufgefangen. Die Mittelfraktion war die weitaus überwiegende und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1779 g gaben 0,8080 g AgCl (Carius).

Berechnet für $C_{13}H_9OCl_3$:

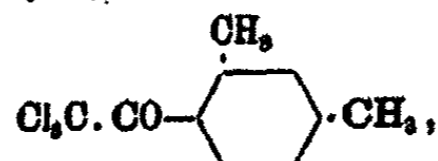
Cl 42,81

Gefunden:

42,18%

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge zerfiel sie glatt in Dimethyl-3,4-benzoesäure und Chloroform. Die Säure, mit Wasser gewaschen, aber nicht umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 164—165° (Cap.), während die Angaben der Literatur 163°, 164° und 166° lauten.

Synthese von
Trichlormethyl-(dimethyl-2,4-phenyl)-keton,



aus m-Xylol und Trichloracetonitril

26 g gepulvertes Aluminiumchlorid, 12,3 ccm m-Xylol und 10 ccm Trichloracetonitril wurden unter Eiskühlung zusammengegeben und unter gleicher Kühlung Chlorwasserstoff zugeleitet. Das verflüssigte, orangebraune Gemisch blieb bis zur Aufarbeitung 2 Tage lang in Wasserkühlung stehen, ohne zu erstarren. Die bereits beschriebene Aufarbeitung (s. oben beim

Benzolversuch) lieferte ein sehr trübes Rohketon vom Sdp.₁₀ 154—156° in einer Ausbeute von 94% der Theorie. Unterbleibt die Kühlung, so färbt sich die Reaktionsmasse sehr dunkel, und man erhält ein etwas dunkler gefärbtes Keton in freilich fast der gleichen Ausbeute. Zur Reinigung wird in viel Petroläther aufgenommen, vom Ungelösten, das in fester Form zurückbleibt, abfiltriert und abermals im Vakuum destilliert. Es fand sich dann der Sdp. 150—152° bei 14 mm.

Zur Gewinnung des entsprechenden Ketimidchlorhydrats wurde ein ähnlich wie vorhin bereiteter Ansatz aus 26 g Aluminiumchlorid, 87 ccm m-Xylol und 20 ccm Nitril nach dreitägigem Stehen mit überschüssigem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung mit eiskaltem Äther verdünnt, sodann unter kräftigem Turbinieren auf so viel gestoßenes Eis gegossen, daß noch nach Zersetzung der Reaktionsmasse davon vorhanden war. Man trennte dann die ätherische Schicht sofort von der wäßrigen, goß sie eiskalt auf wasserfreies Natriumsulfatpulver und ersetzte dieses nach kurzer Zeit durch frisches Salz. Nach einigen Stunden wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch feinverteilter und schwer filtrierbarer Salmiak ausfiel. Der Äther hatte also noch Wasser enthalten, wodurch ein Teil des Ketimidchlorhydrats in Keton und Salmiak zersetzt worden war. Die noch reichlich Chlorwasserstoff enthaltende, vom Salmiak befreite Mutterlauge setzte bei zweitägigem Verweilen im Eisschrank unter Feuchtigkeitsabschluß große derbe Kristalle des Ketimidsalzes ab, das gegen Feuchtigkeit geschützt abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug etwa 7% der Theorie an analysenreinem Salz, das einer Chlorbestimmung unterzogen wurde.

0,4107 g verbrauchten 14,52 ccm n/10-Silbernitratlösung.

Berechnet für C₁₀H₁₁NCl₂:
Cl (ion.) 12,37

Gefunden:
12,54%

Die Mutterlauge wurde nach mehrtägigem Stehen an der Luft eingedampft, der Rückstand einige Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht und im Vakuum fraktioniert. Das Keton ging mit dem Sdp.₁₀ 151° in einer Menge von 27 g über, was einer Ausbeute von 54% der Theorie entspricht. Da aus Vor- und Nachlauf noch die Carbonsäure in einer Ausbeute

von 17% der Theorie zu gewinnen war, betrug die Gesamtausbeute bei diesem Versuch 78% der theoretischen.

Aus der Fraktion vom Sdp.₁₆ 151° mit verdünnter Natronlauge hergestellte und zweimal aus Wasser umkrystallisierte Dimethyl-2,4-benzoesäure schmolz bei 123–127° (Cap.), während die Literaturangaben auf 125°, 126° und 127° lauten.

Daß diese Fraktion aus analysenreinem Trichloracetom-xylol bestand, bestätigte weiter die Chlorbestimmung nach Carius.

0,1558 g gaben 0,2660 g AgCl.

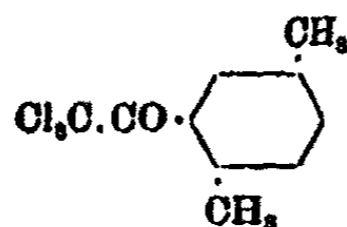
Berechnet für C₁₀H₆OCl₃:

Cl 42,81

Gefunden:

42,24 %

Kondensation von p-Xylol mit Trichloracetonitril.
Synthese von Trichloraceto-p-xylol,



13 g Aluminiumchlorid, 12,3 ccm p-Xylol und 10 ccm Trichloracetonitril, unter Eiskühlung zusammengegeben und an den Chlorwasserstoffentwickler angeschlossen, bildeten anfangs einen sehr steifen Brei, in welchem sich das Aluminiumchlorid jedoch langsam löste, was durch stundenlanges Erwärmen bis auf 70° Wasserbadtemperatur beschleunigt wurde. Der Chlorwasserstoffbedarf des Gemisches blieb aber stets mäßig. Die Aufarbeitung wurde nach zweitägigem Stehen wie beim o-Xylol durchgeführt. Nur empfiehlt es sich, die entstandenen reichlichen Mengen von Trichloracetamid vor der Destillation durch viel Petroläther herauszufällen und den Petroläther aus dem Filtrat wieder zu verdampfen. Die Vakuumdestillation liefert dann ein schwach gelbstichiges, flüssiges Keton vom Sdp.₁₆ 150 bis 155° in einer Ausbeute von etwa 30% der Theorie und von wenig charakteristischem Geruche.

Anscheinend kann in diesem Produkt nichts anderes vorliegen als ein Trichloraceto-p-xylol, womit bewiesen wäre, daß die Einführung der Ketimidogruppe auch in o-Stellung zu Kohlenwasserstoffresten ebenso möglich ist wie zu Oxalkyl-

gruppen. Das letztere beobachteten wir beim p-Kresyläther¹⁾, wobei wir neuerdings sogar namhafte Ausbeute erzielen konnten (71% statt der früher angegebenen von etwa 10%).

Für die weitere Untersuchung war die verhältnismäßig geringe Ausbeute von nur etwa 30% ungünstig. Wir bemühten uns deshalb um ihre Verbesserung mit dem Erfolge, daß wir sie bis auf 83% steigern konnten, indem wir, wie folgt, verfahren:

26 g Aluminiumchlorid, 10 ccm Chlorbenzol, 12,5 ccm p-Xylol und 10 ccm Trichloracetonitril werden gleich nach dem Zusammengeben mit Chlorwasserstoff behandelt, wobei dauernd geschüttelt wird und von selbst Erwärmung auftritt. Das Chlorbenzol reagiert zum Unterschiede vom Benzol unter diesen Bedingungen mit dem Nitril fast nicht und hat sich uns bei ähnlichen Versuchen inzwischen wiederholt ausgezeichnet bewährt. Es kommt ihm vielleicht eine größere Bedeutung als die eines einfachen Lösungs- oder Verdünnungsmittels zu, weil es mit Aluminiumchlorid, Nitril und HCl unter Erwärmung eine Verbindung bildet. Das oben angegebene Gemisch wird rasch braunrot und breiig, nach einiger Zeit aber wieder flüssiger. Sobald die Erwärmung und Aufnahme von Chlorwasserstoff nachgelassen hat, erwärmt man einige Stunden durch ein Bad von 50–60°, läßt dann 2 Tage stehen und arbeitet, wie beim m-Xylolversuch im 2. Absatz angegeben, auf mit der Abänderung, daß man die ätherische Lösung, statt HCl einzuleiten, vom Äther durch Abdampfen befreit, mit viel Petroläther versetzt, vom Trichloracetamid abfiltriert und den Rückstand der Petrolätherlösung im Vakuum fraktioniert, das Destillat vom Sdp.₁₈ 145–160°, das ein Gemisch von Ketimid und Keton ist, wieder in Petroläther löst und nach Abtrennung einer ungelöst bleibenden Verunreinigung bis zur Sättigung HCl einleitet. Das ausfallende Ketimidchlorhydrat, abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet, stellt ein zartgelbes, hygroskopisches Pulver vor, das sich am Licht bräunt und bei raschem Erhitzen gegen 125–129° unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute betrug 83% der Theorie.

¹⁾ Ber. 60, 1768 (1927).

0,4184 g verbrauchten 14,88 ccm n/10-Silbernitratlösung.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NCl_4$:	Gefunden:
Cl (ion) 12,86	12,15 %

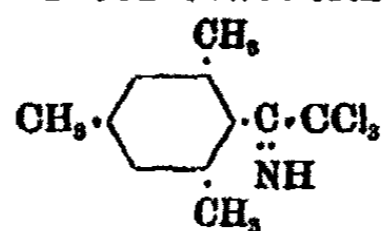
Die petrolätherische Mutterlauge wurde eingedunstet, der Rückstand etwa 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann im Vakuum destilliert und neben geringen Vor- und Nachläufen, Sdp.₁₇ 140—148° und Sdp.₁₇ 150—155°, eine Hauptfraktion vom Sdp.₁₇ 148—150° aufgefangen. Alle drei Fraktionen bestanden im wesentlichen aus Trichloraceto-p-xylol. Die Ausbeute betrug 44% der theoretischen, so daß die Gesamtausbeute 83% ausmacht.

0,1968 g gaben 0,8387 g AgCl (Carins).

Berechnet für $C_{10}H_9OCl_3$:	Gefunden:
Cl 42,81	42,05 %

Die Spaltung des Ketons mit Alkali ergab eine unscharf schmelzende Säure, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren jedoch den in der Literatur angegebenen Schmp. 182° (korr.) mit 190—192,5° (korr.) (Cap.) erreichte. Damit ist bewiesen, daß die Trichloracetimido- bzw. Trichloracetylgruppe nach diesem Verfahren in aromatische Kohlenwasserstoffe mit recht guter Ausbeute auch in o-Stellung zu vorhandenen Substituenten eingeführt werden kann, womit sich der Synthese weitere Möglichkeiten eröffnen.

Kondensation von Mesitylen mit Trichloracetonitril.
Synthese von Trichloracetimidomesitylen,



26 g Aluminiumchlorid, 28 ccm Mesitylen und 10 ccm Trichloracetonitril wurden unter Kühlung zusammengegeben, mit Glasperlen versetzt und zunächst unter Eiskühlung Chlorwasserstoff zugeleitet, wobei ein sehr dicker Brei entstand, dessen Zerfließen durch Erwärmen auf 30—40° eingeleitet wurde. Nach dem Abklingen der Reaktion kühlte man ab und fügte vorsichtig in kleinen Anteilen weitere 10 ccm Nitril hinzu, wodurch der Bedarf an Chlorwasserstoff kräftig anstieg und die Masse zugleich viel zäher wurde. Nach 2 Tagen

wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet, wegen der hier besonders großen Beständigkeit des Ketimids jedoch ohne die besondere Vorsicht wie etwa beim m-Xylol. Der ätherische Auszug muß gut mit Wasser gewaschen werden. Bei der Vakuumdestillation geht dann das rohe Ketimid als Mittelfraktion unter 15 mm Druck zwischen 160 und 170° über in einer Ausbeute von 68% der Theorie. Durch nochmalige Destillation und Abtrennen eines geringen Vor- und Nachlaufs erhält man es reiner vom Sdp.₁₃ 165°.

Erheblich bequemer ist die Isolierung des Reaktionsproduktes als Ketimidchlorhydrat. Man leitet zu diesem Zweck in den sorgfältig mit Natriumsulfat entwässerten ätherischen Auszug Chlorwasserstoff, jedoch nicht bis zur Sättigung, sondern nur so lange, als sich die Menge des nach dem Impfen körnig ausfallenden Chlorhydrats noch vermehrt. Sonst kann bei hinreichendem Überschuß von Chlorwasserstoff alles wieder in Lösung gehen. Ein geringer Überschuß wird aber leicht durch Zugabe von Petroläther unschädlich gemacht. Man saugt das Chlorhydrat unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab, wäscht mehrmals mit Petroläther und bewahrt es zunächst im schwachevakuierten, dann im nichtevakuierten Exsiccator auf. Es verliert leicht etwas HCl und gab deshalb bei der Analyse keinen gut stimmenden Wert.

0,4566 g verbrauchten 14,50 ccm n/10-Silbernitrat.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NCl_4$:	Gefunden:
Cl (ion) 11,77	11,26%

Aus der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen Chlorhydrat gewinnen. Nach diesem Verfahren beträgt die Gesamtausbeute 73%. Das rohe Chlorhydrat bildet körnige Krystalle, die nicht so rein und hellgelb aussehen wie das Produkt, welches man aus destilliertem Ketimin darstellen kann und welches bei raschem Erhitzen unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung bei 128—130° (Cap.) schmilzt. Beim Verreiben mit Wasser wird es völlig zu Ketimin und Salzsäure hydrolysiert, indem es zerfließt. So läßt sich das freie Ketimin leicht durch Schütteln mit Wasser und Petroläther gewinnen und aus der petrolätherischen Lösung durch Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeit vom oben angegebenen Siedepunkt erhalten.

Für die Stickstoffbestimmung wurde das Ketimin im Hochvakuum destilliert. Es zeigte den Sdp._{0,5} etwa 185—189°.

0,2505 g gaben 11,45 ccm N bei 20° und 763 mm Hg (80 proz. KOH).

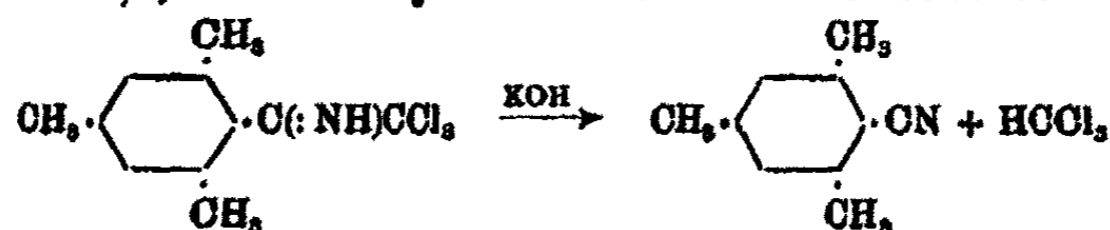
Berechnet für C₁₁H₁₃NCl₃:

N 5,80

Gefunden:

5,86 %

Spaltung des Trichloracetimino-mesitylens
in 2,4,6-Trimethylbenzonitril und Chloroform



Diese Spaltung vollzieht sich glatt und quantitativ bei der Behandlung des Ketimids oder seines Chlorhydrats mit Alkalien. Es ist deshalb auf diese Weise weder die Gewinnung des freien Ketimins aus seinem Chlorhydrat, noch auch die Gewinnung des Ketons, des Trichloraceto-mesitylens, zu erreichen. Es handelt sich um eine Katalyse, die durch ganz geringe Mengen Alkali ausgelöst wird und inzwischen auch bei anderen Trichlorketimidverbindungen von uns beobachtet wurde. Daraus ergibt sich ein neues Verfahren der Einführung der Cyangruppe in aromatische Verbindungen. Man kondensiert mit Trichloracetonitril und spaltet das entstandene Trichlorketimid mit Alkali in das entsprechende Säurenitril und Chloroform. Der Zerfall ähnelt der sogenannten Beckmannschen Umlagerung zweiter Art gewisser Oxime, die wohl besser als „Werner-Piguetsche Oximspaltung“ bezeichnet würde. Denn mit einer Umlagerung hat dieser Vorgang wenig zu tun. Wie weit es sich hier um parallel laufende Vorgänge handelt, beabsichtigen wir zu untersuchen.

Diesem durch Alkali bewirkten leichten Zerfall gegenüber steht die Beständigkeit des Ketimids gegenüber Wasser und Salzsäure. Mit beiden gekocht, ja sogar bei stundenlangem Kochen mit 39 prozent. Salzsäure, bleibt es unzersetzt. Kurzes Kochen mit 10 prozent. Natronlauge spaltet es quantitativ in Nitril und Chloroform. Aus Petroläther krystallisiert, schmolz das Nitril in der Capillare bei 50—53°, während in der Literatur die Schmelzpunkte 53 und 55° angegeben sind.

0,2447 g gaben 20,0 ccm N bei 20° und 769 mm Hg (88 proz. KOH).

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ N:		Gefunden:
N	9,66	9,85 %

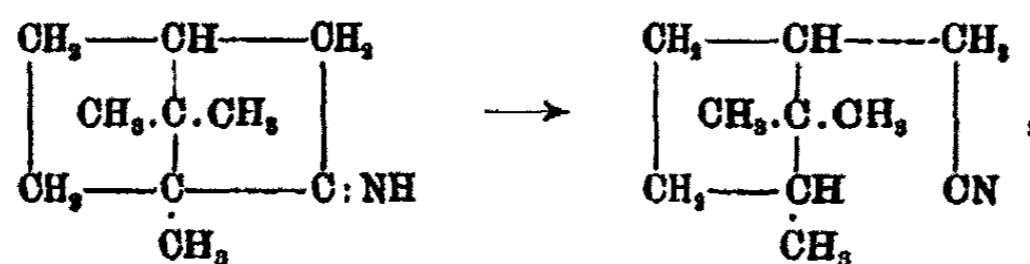
Auch mehrstündiges Stehen in zimmerwarmer, 20 prozent. methylalkoholischer Kalilauge führte quantitativ zum Nitril. Kocht man mit solcher Lauge, so entsteht glatt das Amid, ohne daß eine Spur der zugehörigen Säure zu bemerken wäre. Der Schmelzpunkt des Amids wurde zu 187—189° (Cap.) gefunden, während in der Literatur 187—188° und 189° verzeichnet sind.

Der katalytische Charakter der Spaltung zeigt sich deutlich in folgendem: In wenig Äther gelöst und mit 1/8 Mol gepulverten Ätzkali versetzt, gibt das Ketimid bei zweitägigem Stehen quantitativ Trimethylbenzonitril. Ersetzt man das Ätzkali durch 1/8 Mol wasserfreies Natriumcarbonat oder Triäthylamin, so entsteht unter denselben Bedingungen keine Spur Nitril. Stehen in überschüssigem Triäthylamin spaltet das vollkommen gelöste Ketimid ebenso wenig.

Als Chlorhydrat erhitzt, bleibt das Ketimid mindestens bis 160° unzersetzt. Gegen 200° spaltet es HCl ab und geht teilweise in eine feste, in Petroläther unlösliche Substanz über.

Die erwähnte Spaltung findet sich, wenn auch nicht so ausgeprägt, beim Trichloracetimino-m- und -p-xylol wieder. Wir kommen darauf noch in einer anderen Mitteilung zurück.

Sie erinnert an die von Mahla und Tiemann¹⁾ beobachtete Aufspaltung des Campherimins in Dihydrocampholenitril



ist aber doch ganz anderen Charakters. Denn abgesehen davon, daß das Campherimin erst durch 6—8 stündige Ein-

¹⁾ F. Mahla u. F. Tiemann, Ber. 33, 1929 (1900).

wirkung von Wärme und Luft aufgespalten wird, verläuft sie auch in keiner Weise quantitativ, sondern zu nur 40%, und es entstehen nebenher Campher, Dihydrocampholensäureamid und Isopropylheptanonsäurenitril.

**Kondensation von Naphthalin mit Trichloracetonitril.
Synthese von Trichloracetonaphtonen, $C_{10}H_7.COCCl_3$**

20 g ungepulvertes Aluminiumchlorid wurden anteilweise unter Eiskühlung in 20 ccm absoluten Äther gegeben, die Mischung dann bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt, 18 g Naphthalin und schließlich 10 ccm Trichloracetonitril zugegeben. Das weitere Zuleiten von HCl erfolgte unter stetem Schütteln und steigender, jeweils so stark gehaltener Wärmezufuhr, daß der im Reaktionsgefäß (Rundkolben) herrschende Druck dem des angeschlossenen Kippchen Chlorwasserstoffentwicklers die Wage hielt. Man ging mit der Badtemperatur auf 50°. Die Chlorwasserstoffaufnahme dauerte mehrere Stunden. Es entstand eine tieforangebraune Lösung, die nach 8 Tagen auf Eis gegossen und ausgeäthert wurde. Die mit Wasser gewaschene Ätherlösung wurde vom Äther durch Verdunsten befreit, der fast feste Rückstand 30 Minuten mit verdünnter Natronlauge gekocht. Unverändertes Naphthalin und Verunreinigungen wurden durch Ausäthern der alkalischen Lösung entfernt, diese filtriert und angesäuert, die Fällung durch Wegblasen der Ätherreste gesäubert, mit Tierkohle behandelt und durch Säurezusatz fraktioniert gefällt. Alle Fraktionen, auch die ganz farblose letzte, besaßen jedoch einen ganz unscharfen Schmelzpunkt, 120—150°. Trotzdem stimmte die Titration mit Lauge auf Naphthalinmonocarbonsäure.

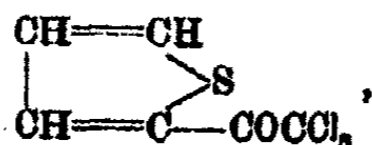
0,1191 g verbrauchten 7,08 ccm n/10-KOH-Lösung.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2$:
M. 172

Gefunden:
168

Offenbar lag also ein Gemisch verschiedener, sich sehr ähnlicher Naphthoesäuren vor, wonach der Trichloracetylrest sowohl in α -, wie in β -Stellung der Naphthalinmolekel eingetreten sein muß. Weitere Versuche werden darüber entscheiden. Die Ausbente betrug zunächst nur 29% der Theorie.

Kondensation von Thiophen mit Trichloracetonitril.
Synthese von ω -Trichlor- α -acetothienon,



und α -Thiophencarbonsäure

18 g ungepulvertes Aluminiumchlorid wurden vorsichtig in 20 ccm Äther gegeben und bis zur völligen Lösung des Chlorids bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann erst wurden 5 ccm Trichloracetonitril und 4 ccm Thiophen zugefügt, wobei zunächst keine Braunfärbung und keine Verharzung erfolgte. (Ebenso scheinen, wenigstens in kürzeren Zeiträumen, Ferrichlorid und Zinkchlorid nicht verharzend auf Thiophen zu wirken, wenn sie in Äther-Chlorwasserstoff restlos gelöst sind. Nur die ungelösten Teilchen greifen Thiophen rasch und heftig an.) Die Lösung blieb verschlossen eine Woche im Eisschrank stehen und wurde dann zusammen mit weiterem Äther auf Eis gegossen. Nach dem Abfiltrieren eines schwarzen, flockigen Stoffes wurde die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, dann abgedunstet, wobei sie einen schmierigen Rückstand hinterließ, der mit Petroläther ausgezogen wurde. Der Auszug wurde im Vakuum fraktioniert. Bei 12 mm und etwa 140—145° ging das erwartete Trichlor- α -acetothienon in einer Ausbeute von 85% der Theorie als ölige Flüssigkeit über. Bei 160—180° ging eine erstarrende, hauptsächlich aus polymerem Trichloracetonitril bestehende Fraktion über. Der Siedepunkt des reinen Trichloracetothienons dürfte tiefer als 140—145° liegen. Er konnte aus Mangel an Material vorläufig noch nicht genauer bestimmt werden, und ebenso wurde noch kein analysenreines Keton erhalten. Daß es sich aber zweifellos um das ω -Trichlor- α -acetothienon handelt, ließ sich daran erkennen, daß es beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge glatt in α -Thiophencarbonsäure vom Schmp. 126—126,5° überging (unter Chloroformabspaltung). Der Geruch des Ketons ist dem des Trichloracetophenons äußerst ähnlich.

Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Landwirtschaftl. Fachabt. der
Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd

Über 9-Aminofluoren

Von Alfred Eckert und Josef Ganzmüller

(Eingegangen am 7. August 1929)

In den Annalen¹⁾ beschreibt Julius Schmidt die Nitrierung des 9-Acetylaminofluorens. Bei der Behandlung dieses Stoffes mit Salpetersäure tritt neben der Nitrierung auch Oxydation auf und als Reaktionsprodukt wurde 1,8-Dinitrofluorenon erhalten. In Fortsetzung früherer Arbeiten²⁾, welche die Gewinnung von 1-substituierten Fluorenderivaten zum Ziele hatten, wurden Versuche unternommen, das 9-Aminofluoren zu bromieren. Es wurde die Einwirkung von Brom auf 9-Acetylaminofluoren unter verschiedenartigen Bedingungen untersucht.

Es gelingt relativ leicht, Bromsubstitutionsprodukte zu fassen. Doch tritt das Brom nicht, wie erwartet wurde, in eine der $>\text{CH}-\text{NH}-\text{COCH}_3$ -Gruppe benachbarte Stellung des Fluorenkomplexes ein. Es ließ sich durch Überführung des Reaktionsproduktes in das korrespondierende Fluorenderivat zeigen, daß das Brom in die Stellung 2,7 des Fluorenringes eingetreten war.

Versuchsteil

Vorversuche hatten ergeben, daß man für die Bromierung am zweckmäßigsten das 9-Acetylaminofluoren verwendet. Die Verwendung des Chlorhydrates des 9-Aminofluorens, die nach den guten Erfahrungen beim 2-Aminofluoren ebenfalls versucht wurde, ergab hier keine so günstigen Resultate. Zur Durch-

¹⁾ Ann. Chem. 370, 22 (1909).

²⁾ Dies. Journ. 118, 263 (1927).

führung der Bromierung wird am besten folgendermaßen verfahren:

2,2 g 9-Acetylaminofluoren wurden in heißem Eisessig (etwa 40 ccm) zur Lösung gebracht, sodann eine Lösung von 12,78 g Brom in Eisessig hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden auf dem Wasserbade rückliegend erhitzt. Schon in der Wärme schießen gelbe Krystalle an. Gegen Ende der Reaktion erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer gelben Krystallmasse, die in einer braunen Mutterlauge eingebettet ist. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das entstandene Reaktionsprodukt so oft aus Eisessig umkrystallisiert, bis auch die Mutterlaugen vollkommen farblos geworden sind. Man erhält so unschwer die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Gestalt von vollkommen farblosen, wollig verfilzten Krystallnadeln, die bei 268° schmelzen. Zwecks Bestimmung des Schmelzpunktes mußte die Substanz in eine beiderseitig zugeschmolzene Capillare eingeschlossen werden. Sie verfärbt sich beim Schmelzen braun, was auf Zersetzung hindeutet. Eine Analyse des Produktes ergab, daß es sich um ein Dibrom-9-acetylaminofluoren handelt:

0,0690 g gaben 0,0875 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{11}ONBr_2$:
Br 41,96

Gefunden:
41,68%

Die Substanz erwies sich als recht gut löslich in Eisessig. Auch aus Essigsäureanhydrid kann sie mit Vorteil umkrystallisiert werden.

Um die Stellung der Bromatome zu ermitteln, löst man die Acetylverbindung in Eisessig, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu und oxydiert mit einer Lösung von Natriumbichromat in Eisessig. Man erwärmt 1—2 Stunden auf dem Wasserbade. Schon in der Wärme erscheint das Reaktionsprodukt in Form von glänzenden gelben Krystallen, die nach dem Erkalten abfiltriert werden. Die Natriumbichromatlauge wird in Wasser eingegossen und man erhält auf diese Weise die restliche Menge des Reaktionsproduktes. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Substanz rein. Schmp. $202^{\circ}C$. Sie ist identisch mit 2,7-Dibromfluorenon. Eine Halogenbestimmung bestätigte, daß es sich um ein Dibromprodukt handelt:

0,0808 g gaben 0,0920 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_8OBr_2$:
Br 47,81

Gefunden:
48,08 %

Die gelb gefärbten Produkte, die sich in den Mutterlaugen vom bromierten 9-Acetylaminofluoren befinden, ließen sich durch Abdestillieren des Eisessigs und Eingießen des Rückstandes in Wasser isolieren. Mit der Aufarbeitung haben wir uns jedoch nicht beschäftigt, da das beschriebene 2,7-Dibrom-9-acetylaminofluoren die Hauptmenge des Reaktionsproduktes darstellt. Erwähnt sei noch, daß die Herstellung einer entsprechenden Chlorverbindung nicht gelungen ist.

Mitteilung aus dem Labor. für organ. Chemie der Universität Athen
(Direktor: Prof. Dr. G. Matthalopoulos)

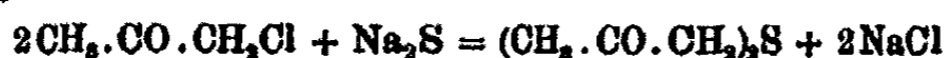
Über Acetonylsulfid

Von G. Th. Matthalopoulos und J. N. Zaganaris

(Eingegangen am 9. August 1929)

Ketosulfide sind bisher nur in geringer Zahl in der Literatur beschrieben; sie sind dargestellt worden entweder durch Einwirkung von Alkalisulfiden auf Halogenketone, oder (die Monoketosulfide) aus Mercaptiden und Halogenketonen. Da wir das Acetonylsulfid für einige Versuche gebrauchten, in der Literatur jedoch darüber nichts fanden, haben wir uns mit seiner Darstellung beschäftigt.

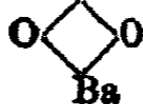
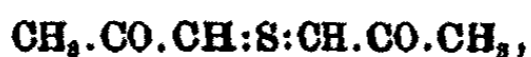
Das Acetonylsulfid, $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}$, wurde durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Chloraceton nach der Gleichung



bereitet.

Weiterhin wurde das Sulfid durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zum Sulfon, $(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{SO}_3$, oxydiert; dieses Sulfon läßt sich bis 550° ohne Veränderung erwärmen.

Das Sulfon bildet mit Barium ein Salz der aci-Form,



das KMnO_4 -Lösung entfärbt.

Mit Hydroxylamin bildet das Sulfid ein Dioxim, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2]_2\text{S}$.

Beschreibung der Versuche

Acetonylsulfid

In eine Lösung von 150 g Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) in etwa 1500 ccm Alkohol wurde aus einem Tropftrichter unter

Umrühren die Lösung von 100 g Chloraceton im dreifachen Volum Alkohol zugetropft. Sofort nach dem Zusatz scheidet sich der größte Teil des bei der Reaktion gebildeten Natriumchlorids ab und gleichzeitig tritt der unangenehme Knoblauchgeruch des Sulfids auf. Die Reaktion wird durch mehrstündiges Erwärmen der Flüssigkeit im kochenden Wasserbade unter Rückfluß zu Ende geführt; man hört mit dem Erhitzen auf, wenn eine filtrierte Probe der Flüssigkeit bei weiterem Erwärmen kein Kochsalz mehr abscheidet. Die Sulfidlösung färbt sich dunkelbraun.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol abdestilliert und das hinterbleibende dickflüssige Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Unter einem Druck von 10 mm destilliert das Acetonylsulfid zwischen 130—135° als dickflüssiges, braungelbes Öl; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4S$:		Gefunden:
S	21,94	21,98%

Sulfon

2 g Acetonylsulfid werden in der 20 fachen Menge Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat und 5 Prozent Schwefelsäure unter Umrühren und bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Nachdem man filtriert und den Alkohol und das Wasser verjagt hat, hinterbleibt das Sulfon als weißer pulveriger Bodensatz in der Schwefelsäure. Letztere wird durch absoluten Alkohol entfernt (das Sulfon ist in Alkohol unlöslich); dann bringt man das Sulfon auf einen Filter und spült mit absolutem Alkohol, bis das Filtrat nicht mehr auf H_2SO_4 reagiert. Das Sulfon ist aus heißem Wasser umkrystallisierbar. Weiße Krystalle.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4S$:		Gefunden:
S	18,00	17,90%

Das im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete Sulfon kann bis 550° erwärmt werden, ohne zu schmelzen; es ist in Wasser, besonders in heißem, löslich; unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

Mit Bariumhydroxyd bildet es ein Salz der aci-Form; braunschwarzes Pulver, kaum löslich in Alkohol.

Dioxim

2 g Acetonylsulfid werden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit einer konz. Lösung von 2 g Hydroxylaminhydrochlorid und der berechneten Menge krystallisiertem Soda versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mit Rückflußkühler. Ihr Ende erkennt man, wenn eine klar filtrierte Probe nach dem Verjagen des Alkohols und des Wassers einen Rückstand hinterläßt, der sich in warmem absoluten Alkohol klar löst, ohne daß sich Kochsalz ausscheidet. Nunmehr wird der Alkohol verdampft und das Oxim zuerst im Trockenschranke bei 60° und dann im Vakuumexsiccator über H₂SO₄ getrocknet.

Berechnet für C₆H₁₂N₂O₂S:
N 15,90

Gefunden:
15,94 %

Das Dioxim, braunrote Krystalle, schmilzt bei 75°; es ist in Alkohol, weniger in Chloroform löslich, in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

Zur Kenntnis einiger Aryl-selen-glykolsäuren

Von Otto Behaghel und Martin Rollmann

(Eingegangen am 28. August 1929)

Im Verlaufe von vergleichenden Untersuchungen über Aryl-glykolsäuren, Aryl-thio-glykolsäuren und Aryl-selen-glykolsäuren benötigten wir eine Reihe von Aryl-selen-glykolsäuren, für deren Herstellung verschiedene Verfahren benutzt werden können. Eine Methode, welche von uns zum erstenmal angewendet worden ist, besteht in der Einwirkung von Selen-glykolsäure in wäßriger Lösung auf Diazoniumverbindungen. Ein sehr gutes Verfahren, nach dem wir auch die meisten Säuren dargestellt haben, bildet weiterhin die Umsetzung von Mono-chloressigsäure mit den entsprechenden Aryl-selenhydraten, die man entweder durch Spaltung der Aryl-selen-cyanide oder der Diaryl-diselenide erhalten kann. Da die letzteren aber nur in mäßiger Ausbeute herzustellen sind, wurden fast ausschließlich die verhältnismäßig bequem darstellbaren Aryl-selen-cyanide als Ausgangsmaterial verwendet, die sich nach den Angaben von H. Bauer¹⁾ in wäßrig-alkoholischer Aufschlämmung durch Natriumhydroxyd in die Aryl-selenhydrate aufspalten lassen. Schon Bauer hat festgestellt, daß es leicht und schwer hydrolysierbare Aryl-selencyanide gibt; er macht jedoch keine näheren Angaben über den Verlauf der Reaktion.

Als leicht spaltbar erwiesen sich o- und p-Nitro-phenyl-selencyanid, als schwer spaltbar die entsprechenden Toly-, Anisyl- und Chlorphenyl-selencyanide.

Die Versuche zur Deutung der alkalischen Spaltung wurden vorgenommen an p-Tolyl-selencyanid, als einem Vertreter der schwer spaltbaren, und an p-Nitro-phenyl-selencyanid, als einem Vertreter der leicht spaltbaren Aryl-selencyanide. Es wurden

¹⁾ Ber. 46, 92 (1913).

Kohlensäure und Ammoniak (als Spaltprodukte der Cyansäure) und Cyanwasserstoff nachgewiesen, außerdem bildeten sich neben den Aryl-selenhydraten bei den leicht spaltbaren Aryl-selenocyaniden noch Diaryl-diselenide und bei den schwer spaltbaren noch Diaryl-selenide. Diese, für deren Entstehen eine befriedigende Erklärung noch nicht gegeben werden kann, sind wahrscheinlich erst sekundär gebildet worden. Bei der Spaltung des p-Nitro-phenyl-selenocyanids ist das entsprechende Monoselenid nie, bei der des p-Tolyl-selenocyanids nur manchmal erhalten worden.

Die Ergebnisse der Spaltversuche zeigen, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie bei der Spaltung der Selenocyanessigsäure festgestellt werden konnten. Die Reaktion verläuft folgendermaßen: die Aryl-selenocyanide gehen unter Zwischenbildung von Dicyan in Diaryl-diselenide, Cyansäure und Cyanwasserstoff über:



Die primär entstandenen Diselenide werden nunmehr durch den Einfluß der Natronlauge in die entsprechenden Aryl-selenhydrate übergeführt, vielleicht unter gleichzeitigem Auftreten von Aryl-selenin- oder Aryl-selenonsäuren.

Bei der Einwirkung von alkoholisch-wässrigem Ammoniak auf p-Nitro-phenyl-selenocyanid geht die Reaktion nur bis zum Diselenid.

Versuchsteil

I. Darstellung der aromatischen Selenocyanide

Die aromatischen Selenocyanide wurden nach dem von H. Bauer²⁾ angegebenen Verfahren hergestellt. Man löst $\frac{1}{10}$ Mol.³⁾ des betreffenden Amins in 30 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser, wenn nötig in der Wärme, auf und kühlt unter Rühren auf 0° ab. Unter weiterem gutem Rühren gibt

¹⁾ Ein entsprechendes Ergebnis teilt H. P. Kaufmann für die aromatischen Rhodanide mit; Arch. pharm. 266, 197 (1928).

²⁾ Ber. 46, 92 (1913).

³⁾ Die Versuche wurden gewöhnlich in Mengen von $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ Mol ausgeführt.

man nun rasch den größten Teil von 8 g Natriumnitrit in 20 Prozent wäßriger Lösung zu, darauf die letzten Anteile unter Kontrolle mit Jodkaliumstärkepapier. Man stumpt nun die Mineralsäure mit festem Natriumacetat ab, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird und trägt 15 g Kaliumselenocyanid¹⁾, in Wasser gelöst, in kleinen Anteilen ein. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung scheidet sich das Selenocyanid entweder fest oder flüssig ab und wird dementsprechend durch Filtrieren oder durch Ausziehen mit Äther isoliert. Während der Reaktion ist die Temperatur stets auf 0° zu halten. Nur im Falle des p-Chloranilins erwies es sich als zweckmäßig, bei der Zugabe von Kaliumselenocyanid die Temperatur auf 5° steigen zu lassen, da sonst eine braunschwarze Diazo-Verbindung abgeschieden wurde, die durch ihren voluminösen Charakter sehr lästig war.

Nach diesem Verfahren wurden die anschließend aufgezählten Aryl-selenocyanide hergestellt, die beiden ersten schon von H. Bauer, einige von Challenger und Peters²⁾, die übrigen zum erstenmal von uns.

o-Nitro-phenyl-selenocyanid: Gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 142°.

p-Nitro-phenyl-selenocyanid: Gelbe Blättchen aus Alkohol, Schmp. 138°.

o-Tolyl-selenocyanid: Durch Ätherextraktion gewonnenes gelbrotes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Sdp.₃₀ 135°, Sdp.₃₀ 154—155°.

p-Tolyl-selenocyanid: Lange weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 70—71°.

o-Anisyl-selenocyanid: Durch Ätherextraktion gewonnenes gelbbraunes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Sdp.₃₀ 135—190°.

p-Anisyl-selenocyanid: Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol längliche weiße Blättchen, Schmp. 65°.

o-Chlor-phenyl-selenocyanid: Weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 98—99°.

¹⁾ Ann. Chem. 250, 294 (1888).

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1364.

p-Chlor-phenyl-selencyanid: Weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 98—99°.

m-Nitro-phenyl-selencyanid: Gelbliche Blättchen aus Benzol durch Fällen mit Petroläther, schwer krystallisierend, Schmp. 65°.

II. Darstellung der Aryl-selen-glykolsäuren

o-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure

Man befeuchtet $\frac{1}{10}$ Mol o-Nitro-phenyl-selencyanid (22,7 g) mit etwa 10 ccm Alkohol, versetzt mit 8 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbad und trägt dann eine kalt bereitete wäßrige Lösung (30 ccm) von $\frac{1}{10}$ Mol chloressigsäurem Natrium (10 g mit Soda neutralisierte Mono-chloressigsäure) auf einmal ein. Hierauf erhitzt man etwa noch 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad, läßt erkalten, filtriert und säuert an. Die sich gewöhnlich schwer abscheidende o-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure wird abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Gelbbraune Nadeln, Schmp. 165°.

0,1241 g gaben 0,0371 g Se.

Berechnet für $C_6H_4O_4NSe$:
Se 30,4

Gefunden:
30,0 %

p-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure

Nach der gleichen Vorschrift wie die o-Verbindung dargestellt; Schmp. 119—120°.

0,144 g gaben 6,9 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_6H_4O_4NSe$:
N 5,88

Gefunden:
5,42 %

Da die übrigen Selencyanide sich in wäßrig-alkoholischer Lösung nur sehr träge und mit schlechter Ausbeute umsetzten, mußte die Einwirkung des Natriumhydroxydes in rein alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wurden die Aryl-selencyanide in der gerade nötigen Menge Alkohol gelöst und mit alkoholischem Natriumhydroxyd erhitzt. Nun verdünnt man bei Anwendung von 1 Mol Selencyanid mit $\frac{1}{2}$ Liter ausgekochtem Wasser und versetzt mit der berechneten Menge von in Wasser gelöstem chloressigsäurem Natrium.

Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen destilliert man aus der alkalischen Lösung den Alkohol möglichst vollständig ab, läßt erkalten und fällt nach dem Filtrieren der Lösung mit Salzsäure aus.

Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Aryl-selen-glykolsäuren hergestellt.

o-Tolyl-selen-glykolsäure

Weißer Krystalle aus Wasser, Schmp. 70—71°. ¹⁾

p-Tolyl-selen-glykolsäure

Weißer Krystalle aus Wasser, Schmp. 97—98°.

0,1496 g gaben 0,0517 g Se.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3Se$:

Se 84,56

Gefunden:

84,56 %

o-Anisyl-selen-glykolsäure

Lange weiße Nadeln aus Wasser, Schmp. 86—87°.

0,1338 g gaben 0,0435 g Se.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3Se$:

Se 82,3

Gefunden:

82,5 %

p-Anisyl-selen-glykolsäure

Weißer Krystalle aus Wasser, Schmp. 69—70°.

0,1268 g gaben 0,0402 g Se.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3Se$:

Se 82,3

Gefunden:

81,7 %

o-Chlor-phenyl-selen-glykolsäure

Weißer Krystalle aus Benzol, Schmp. 98—99°.

0,2481 g gaben 0,0762 g Se.

Berechnet für $C_8H_7O_3ClSe$:

Se 81,72

Gefunden:

81,35 %

p-Chlor-phenyl-selen-glykolsäure

Weißer Krystalle aus Benzol, Schmp. 113—114°.

0,2613 g gaben 0,0813 g Se.

Berechnet für $C_8H_7O_3ClSe$:

Se 81,72

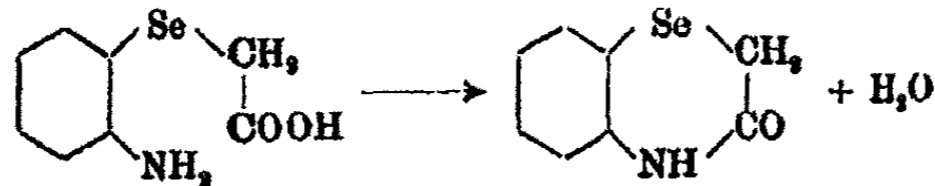
Gefunden:

81,1 %

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 27.

o-Amino-phenyl-selen-glykolsäure

Man löst o-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure in wenig etwa 20 Prozent. Essigsäure, gibt in die auf dem Wasserbad erhitzte Lösung so lange Eisenspäne, bis die gelbbraune Farbe verschwindet, filtriert heiß und läßt auskrystallisieren. Man erhält so das Anhydrid der o-Amino-phenyl-selen-glykolsäure. Aus (wenig Natriumbisulfit enthaltendem) Wasser weiße Nadeln, Schmp. 182°.



3,585 mg gaben 0,225 ccm N bei 21° und 752 mm.

Berechnet für C_8H_7ONSe :
N 6,6

Gefunden:
7,0 %

p-Amino-phenyl-selen-glykolsäure

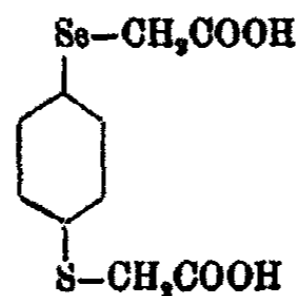
Wurde wie die o-Verbindung hergestellt. Weiße Kristalle aus Wasser, Schmp. 156°.

0,1475 g gaben 0,0501 g Se.

Berechnet für $C_8H_9O_2NSe$:
Se 34,4

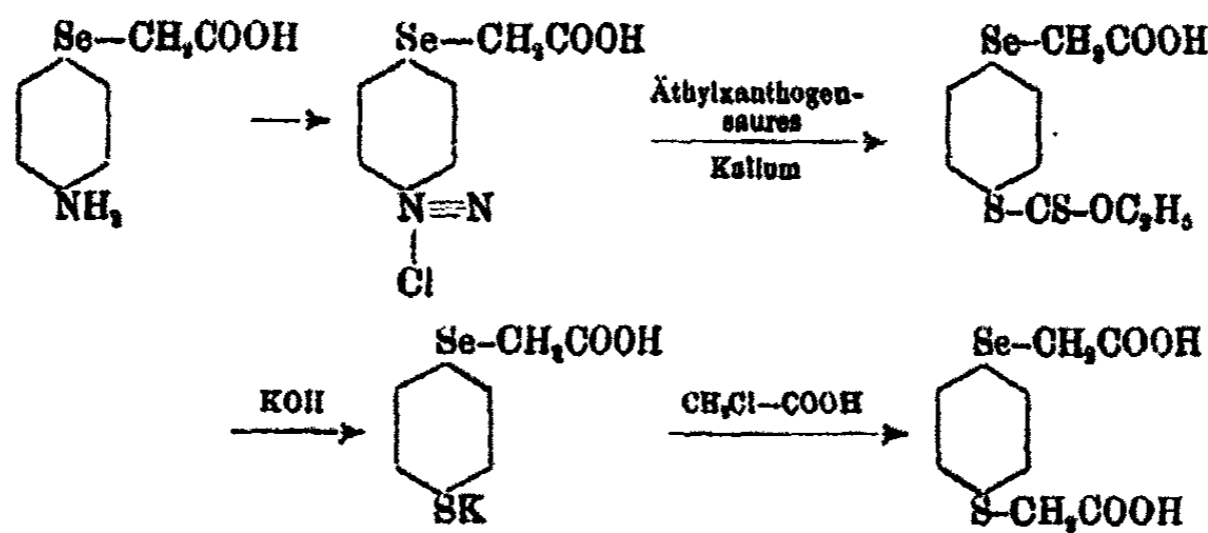
Gefunden:
34,0 %

p-Phenylen-seleno-thio-di-essigsäure



Man löst $\frac{1}{100}$ Mol p-Amino-phenyl-selen-glykolsäure (2,3 g) in 3 ccm konz. Salzsäure und 3 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab und diazotiert unter gutem Rühren mit $\frac{1}{100}$ Mol Natriumnitrit (0,8 g), welches in konz. wäßriger Lösung rasch eingetragen wird. Die so bereitete Diazoniumlösung gibt man in kleinen Anteilen in eine 70—80° warme, 40prozent. wäßrige Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol äthylxanthogensauren Kaliums (1,6 g). Unter

stürmischer Stickstoffentwicklung scheidet sich der Ester als Öl ab. Man dekantiert hierauf das überstehende Wasser, verseift mit alkoholischem Kali (1,5 g KOH in 10 ccm Alkohol), verdünnt mit 20 ccm ausgekochtem Wasser und trägt auf einmal $\frac{1}{100}$ Mol chloressigsäures Natrium (aus 1 g Chloressigsäure) in wäßriger Lösung ein. Hierauf destilliert man den Alkohol möglichst vollständig ab, läßt erkalten und säuert an. Die sich abscheidende Säure wird abgesaugt und gibt, aus Wasser umkrystallisiert, weiße Krystalle mit dem Schmp. 204—205°.



4,35 mg gaben 6,285 mg CO_2 und 1,395 mg H_2O .

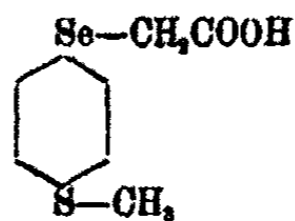
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SSe}$:

C 39,32
H 3,28

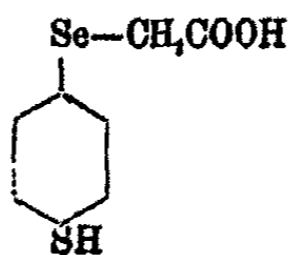
Gefunden:

39,31 %
3,56 „

p-Methyl-mercapto-phenyl-selen-glykolsäure

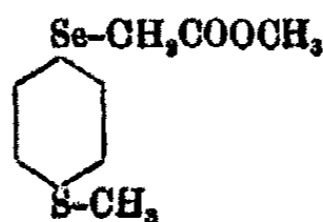


Nach der eben erwähnten Methode stellt man eine alkoholische Lösung des Kaliumsalzes der Säure



dar. In diese trägt man auf 1 Mol der Säure 2 Mol Dimethylsulfat in kleinen Anteilen ein und schüttelt gut durch.

Der sich abscheidende gelbe p-Methyl-mercapto-phenyl-selen-glykolsäure-methylester



wird bis zur Lösung in der Reaktionsflüssigkeit erhitzt und dabei gleichzeitig vom Alkohol befreit. Nach dem Erkalten säuert man die filtrierte Lösung an und erhält die Säure als weiße, krystalline Substanz, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 75—76° zeigt.

0,1447 g gaben 0,0485 g Selen.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{Se}$:
Se 80,32

Gefunden:
80,0 %

m-Nitro-phenyl-selen-glykolsäure

$\frac{1}{20}$ Mol m-Nitro-anilin (6,9 g) wird in 15 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit knapp 4 g Natriumnitrit wie üblich diazotiert.

10,1 g selencyanessigsäures Kalium werden mit 50 g Zinkstaub in 250 ccm Wasser reduziert und die so gewonnene Lösung in CO_2 -Atmosphäre heiß filtriert. Man läßt erkalten und säuert mit Salzsäure an.

Man stumpft die Mineralsäuren beider Lösungen mit Natriumacetat ab und gießt die Diazoniumlösung in die etwa 40° warme Lösung von Selen-glykolsäure portionenweise ein. Man läßt erkalten, filtriert und säuert mit Salzsäure an. Die schwer sich abscheidende Säure wird abgenutscht und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 90—91°.

3,76 mg gaben 5,19 mg CO_2 und 0,98 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Se}$:
C 86,9
H 2,69

Gefunden:
87,6 %
2,9 „

III. Bildung von Nebenprodukten bei der Darstellung der Aryl-selencyanide und der Aryl-selen-glykolsäuren

Bei der Darstellung der Aryl-selencyanide und der Aryl-selen-glykolsäuren traten in einigen Fällen Nebenprodukte auf, die als Selenide oder Diselenide erkannt wurden.

o,o'-Ditolyl-selenid

Bei der Vakuumdestillation des o-Tolyl-selencyanids destillierte ein schon im Kühler erstarrender Körper, der sich identisch erwies mit dem von W. H. Porrit¹⁾ hergestellten o,o'-Ditolyl-selenid. Aus Alkohol weiße Blättchen mit Schmelzpunkt 63°.

Die durch das Auftreten dieses Körpers aufgezwungene Vermutung, daß die Arylselencyanide beim Destillieren Dicyan und Selen abspalten und auf diese Weise Monoselenid bilden, erwies sich als unbegründet. o-Tolylselencyanid konnte 6 Stunden bei Atmosphärendruck auf 150° erhitzt und darauf der Vakuumdestillation unterworfen werden, ohne daß auch nur die Spur einer Zersetzung zu beobachten gewesen wäre. Damit ist die Bildung des erwähnten Monoselenids auf Verunreinigungen des verwendeten Kaliumselencyanids zurückzuführen. Bei der Darstellung dieses Salzes aus Kaliumcyanid und Selen in wäßriger Lösung wird Wärme frei, wodurch die hydrolytisch entstandene Kalilauge mit dem Selen ein Kaliumselenuid bilden kann. Trägt man aber mit dem Kaliumselencyanid zusammen dieses Salz in eine Diazoniumlösung ein, so bildet sich ein Diarylselenid oder Diaryldiselenid. Die nicht erwartete Bildung des Tolylderivates ist so ein wertvoller Fingerzeig dafür, daß man bei der Darstellung von Kaliumselencyanid höhere Temperaturen möglichst vermeidet.

p,p'-Ditolyl-selenid

Nach der Umsetzung des mit Alkali verseiften p-Tolylselencyanids mit chloressigsaurem Natrium (siehe allgemeine Vorschrift) wurde der Rückstand abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Weiße Krystalle, Schmelzpunkt 286°.

0,1896 g gaben 0,0424 g Se.

Berechnet für C₁₄H₁₄Se:
Se 30,3

Gefunden:
30,4 %

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London 1927, 27.

p,p'-Dianisyl-selenid

Wie die p-Tolylverbindung isoliert. Trotz häufigen Umkrystallisierens aus Alkohol nicht rein von Diselenid erhalten.

0,1758 g gaben 0,0501 g Se.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2Se$:
Se 27,01

Gefunden:
28,5 %

o,o'-Dinitro-diphenyl-diselenid

Isolierung wie bei der Tolyverbindung. Identisch mit dem von H. Bauer erhaltenen Körper.

Nachtrag zu der Arbeit
von **M. Trautz** und **S. Pakschwer**
Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion

Von **Max Trautz**

(Eingegangen am 12. September 1929)

In oben genannter Arbeit haben wir uns ausschließlich mit dem Zinksulfid befaßt, deshalb auch die Literatur anderer Metallsulfide nicht ausführlich zitiert. So sind die umfangreichen Untersuchungen von R. Schenck und seinen Mitarbeitern nur zum Teil genannt worden. Den Hinweis auf sie möchte ich hier noch nachholen.

Es ist z. B. das System Cu-S-O (S. 149 unserer Arbeit) vor W. Reinders und C. M. Stubbs [Anm. 7 muß heißen: W. Reinders und F. Goudriaan, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 126, 85—103 (1923) und C. M. Stubbs, Journ. Chem. Soc. 103, 1445—1461 (1913)] bereits im Jahr 1912 durch R. Schenck und E. Hempelmann (Metall und Erz 10, 283ff.) in großen Untersuchungen behandelt worden. Über Co-S-O und Ni-S-O sehe man die Arbeit von R. Schenck und E. Raub [Z. f. anorg. u. allg. Chem. 178, 225—251 (1929)] nach, über Ca-S-O eine erste Arbeit von R. Schenck und K. Jordan (ebenda S. 389—399).

Die Gleichgewichte zwischen Bleisulfid und seinen Röstprodukten besprach Hr. Schenck in einem zusammenfassenden Vortrag (Hauptvers. d. Ges. d. Metallhütten- u. Bergleute 13. 6. 1926 in Heidelberg); frühere Arbeiten darüber vgl. Z. f. anorg. u. allg. Chem. 105, 145—166 (1919) (mit A. Albers); 142, 143—179 (1925) (mit W. Borkenstein); 148, 351—368 (1925); 153, 149—152 (1926).

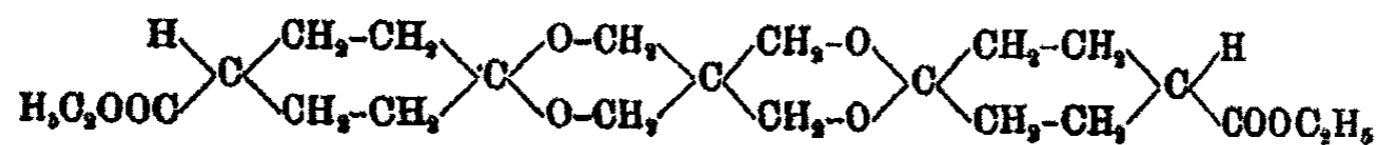
Heidelberg, 5. August 1929.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über ein dreifaches SpiransystemVon **P. Pfeiffer, R. Seydel und A. Hansen**

(Eingegangen am 15. September 1929)

Mit Herrn Backes hat der eine von uns¹⁾ vor kurzem ein dreifaches Spiran beschrieben, das durch Kondensation von Pentaerythrit mit Cyclohexanon-4-carbonsäure-äthylester entsteht und die Formel



besitzt. Inzwischen ist es uns gelungen, auch die entsprechende freie Carbonsäure in reiner Form zu erhalten. Sie bildet sich leicht durch Vereinigung von Pentaerythrit mit Cyclohexanoncarbonsäure in wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure; ihr Schmelzpunkt liegt bei 255—257°. Durch Überleiten von trockenem Ammoniak geht die Säure in ihr Ammoniumsalz über. Wird sie mit Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt, so bildet sich der Äthylester der Reihe, der sich aus Alkohol in derben, farblosen, durchsichtigen Kristallen vom Schmp. 139,5—140,5° abscheidet. Er ist identisch mit dem oben erwähnten direkten Kondensationsprodukt von Pentaerythrit mit Cyclohexanoncarbonsäureäthylester. Der Methyl ester der Reihe besteht nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol aus einheitlichen, glänzenden, farblosen Blättchen, die bei 138° zusammensintern und bei 139° klar durchschmelzen. Eine Mischprobe von Methyl- und Äthylester zeigte starke Depression.

Die neue Säure müßte sich bei tetraedrischer Konfiguration des Pentaerythritrestes mit Hilfe von Alkaloiden in optisch-aktive Komponenten spalten lassen. Einige Vorver-

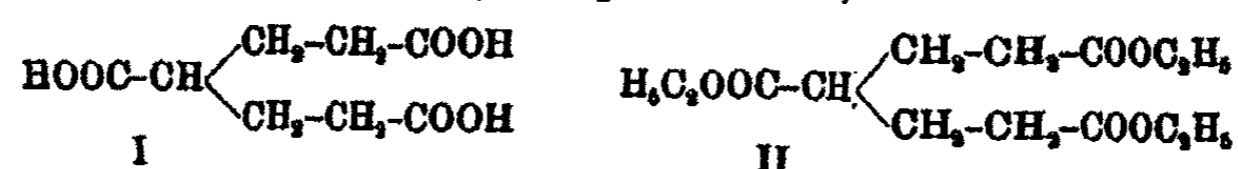
¹⁾ Ber. 61, 434 (1928).

suche führten deshalb nicht zum Ziel, weil die Alkaloidsalze der Säure ein außerordentlich schlechtes Krystallisationsvermögen besitzen. Da es inzwischen Böeseken¹⁾ gelungen ist, einfachere Pentaerythritderivate zu aktivieren, so haben wir unsere Spaltversuche nicht weiter fortgesetzt.

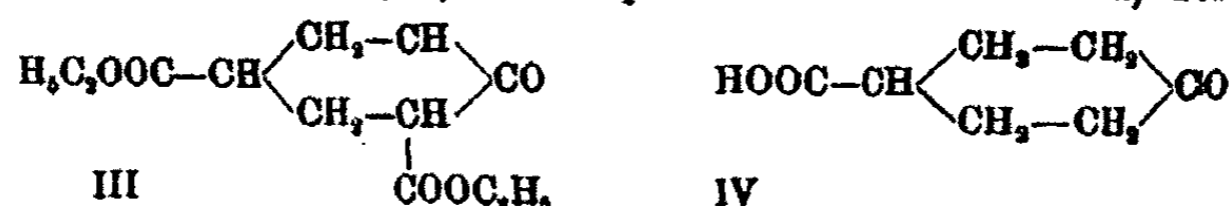
Versuchsstell

1. Säure, C₁₀H₂₀O₈

Diese Säure wird durch Kondensation von Pentaerythrit mit Cyclohexanon-4-carbonsäure erhalten. Der uns von den Rhein.-Westf. Sprengstoffwerken in Troisdorf freundlichst zur Verfügung gestellte Pentaerythrit wurde durch mehrfaches Verreiben mit heißem Alkohol gereinigt. Er stellte dann ein weißes Pulver vom Schmp. 250—251° dar. Zur Gewinnung der Cyclohexanoncarbonsäure²⁾ geht man vom Cyanessigester aus und kondensiert ihn mit β -Chlorpropionsäureester zum γ -Cyanpentantricarbonsäureester, der ein zähes, dickes Öl bildet, welches unter 20 mm Druck bei 228° siedet. Mit konz. Salzsäure läßt sich dieser Ester zur freien Pentantricarbonsäure (I) verseifen, die durch Alkohol und Schwefelsäure in den Ester (II) übergeführt wird, der unter 14 mm



Druck bei 186—189° siedet. Durch Behandeln mit metallischem Natrium entsteht aus diesem Ester der Cyclohexanon-dicarbon säureester (III) vom Sdp. 180° bei 20 mm Druck, der



durch Einwirkung von 10 Prozent Schwefelsäure in die gewünschte Cyclohexanoncarbonsäure (IV) übergeht. Aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert: Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 67—68°. Ausgehend von 30 g Cyanessigester wurden

¹⁾ Ber. 61, 787, 1855 (1928); 62, 1310 (1929).

²⁾ W. H. Perkin jun., Soc. 85, 422 (1904); 89, 1647 (1906).

so etwa 17 g rohe Cyclohexanoncarbonsäure vom Schmp. 55° bis 65° erhalten.

Zur Darstellung der neuen Säure löst man 1,7 g Pentaerythrit auf dem Wasserbad in 17 ccm Wasser, gibt 2,6 g Cyclohexanoncarbonsäure hinzu, filtriert und versetzt das Gemisch nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure. Nun läßt man das Ganze zunächst eine halbe Stunde lang bei Zimmertemperatur, dann über Nacht im Eisschrank stehen. Es scheiden sich so geringe Mengen des Kondensationsproduktes aus; stellt man nun die Lösung über konzentrierte Schwefelsäure, so vermehrt sich die Ausbeute ganz erheblich. Im ganzen werden etwa 1,7—1,8 g an Kondensationssäure erhalten. Sie bildet ein weißes Pulver, welches sich durch Lösen in wäßrigem Ammoniak und Wiederausfällen mit Essigsäure leicht reinigen läßt. Die reine Säure schmilzt unter schwacher Gelbfärbung bei 255—257°. Sie ist fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig und Toluol, gut löslich in Pyridin und wäßrigem Ammoniak.

Es gelang nicht, krystallisierte Salze mit Chinin, Cinchonin, Strychnin und Brucin herzustellen.

1. 0,0194 g Säure verbrauchten bei der Neutralisation 4,50 ccm einer Kalilauge, von der 13,4 ccm durch 0,0176 g Bernsteinsäure neutralisiert wurden.

Äquiv.-Gew.: Ber. 192,0 Gef. 193,5

2. 0,1254 g Säure nahmen beim Überleiten von trockenem Ammoniak bis zur Gewichtskonstanz und nachträglichen Überleiten von trockener Luft zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks 0,0111 g an Gewicht zu.

Berechnet für die Bildung eines Diammoniumsalzes 8,86 %; gefunden 8,85 % Zunahme.

3. 4,351 mg gaben 9,420 mg CO₂ und 2,721 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₃₀ O ₈ :		Gefunden:
C	59,84	59,08 %
H	7,34	7,00 „

2. Methylester, C₂₁H₃₂O₈

Man schlämmt 0,8 g Säure in 10 ccm chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol auf (erhalten durch Verdünnen von 1 ccm mit HCl gesättigtem Methylalkohol mit 9 ccm Methylalkohol), schüttelt so lange auf der Schüttelmaschine gut durch,

bis die Säure in Lösung gegangen ist und läßt die Lösung über Nacht verschlossen stehen. Engt man dann die Lösung neben Chlorcalcium im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ein, so scheidet sich allmählich der Methylester in einer Ausbeute von 0,25 g als farblose, krystallinische Masse ab, die unscharf bei 134° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol läßt sich der Methylester in völlig reiner Form erhalten. Er sintert dann bei 138° und schmilzt klar durch bei 139°.

4,748 mg gaben 10,670 mg CO₂ und 3,39 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₁ H ₂₃ O ₃ :		Gefunden:
O	61,12	61,29 %
H	7,82	7,99 „

3. Äthylester, C₂₃H₃₆O₃

Man schlämmt 0,3 g Säure in 10 ccm chlorwasserstoffhaltigem Äthylalkohol auf (erhalten durch Verdünnen von 1 ccm mit HCl gesättigtem, absolutem Alkohol mit 9 ccm absolutem Alkohol), schüttelt so lange, bis die Säure gelöst ist, läßt über Nacht in einem geschlossenen Gefäß stehen und stellt über Chlorcalcium ins Vakuum. Es scheidet sich dann in einigen Stunden der Ester in einer Ausbeute von 0,2 g ab. Aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert: Derbe, farblose, durchsichtige Krystalle vom Schmp. 139,5—140,5°.

4,888 mg gaben 11,080 mg CO₂ und 3,62 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₃ H ₃₆ O ₃ :		Gefunden:
C	62,68	62,58 %
H	8,24	8,38 „

Bonn, im September 1929.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

Die Oxydation von Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfat mittelst Luft bei Gegenwart von Mineralsalzen

Von D. Vorländer und Albert Lainau

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 11. September 1929)

Literaturübersicht und Einleitung

Lothar Meyer und Binnecker¹⁾ haben die katalytische Aktivität von Mineralsalzen bei der Oxydation wäßriger schwefliger Säure untersucht. Sie fanden eine Reihe wirksamer Katalysatoren, nach dem abnehmendem Wirkungsgrade geordnet, die Sulfate des Mn²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ und Mg²⁺.

Biegelow²⁾ studierte die Oxydationsgeschwindigkeit des Na₂SO₃ in sehr verdünnter wäßriger Lösung mit Luftsauerstoff. Konstante Reaktionsgeschwindigkeit konnte er nicht erhalten; sie war abhängig von der Stärke des Luftstromes. Er beobachtete, daß organische Stoffe bereits in sehr kleinen Konzentrationen die Reaktion stark verzögern. Der Effekt einer Kombination zweier „negativer“ Katalysatoren war additiv.

Young³⁾ erweiterte die Arbeit Biegelows; er fand eine große Zahl weiterer organischer Substanzen, die die Oxydation behindern und schließt daraus, daß negativer Einfluß allen organischen Verbindungen zuzuschreiben ist. Negative Effekte äußern noch KCN, Hydroxylamin- und Ammonsalze.

¹⁾ Diss. Tübingen 1887; Ber. 20, 3058 (1887).

²⁾ Z. f. phys. Chem. 26, 493 ff. (1898).

³⁾ Am. Chem. Soc. 23, 450 (1901); 24, 297 (1902).

Titoff¹⁾ untersuchte die Oxydationsgeschwindigkeit sehr verdünnter Lösungen von Na_2SO_3 durch den in Wasser gelösten Sauerstoff bei 0° . Er fand eine außerordentliche Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Reinheitsgrade des benutzten Wassers und führte diese Ergebnisse auf die katalytischen Wirkungen geringer Mengen Kupfer- und Eisensalze zurück, die im Wasser als Verunreinigungen vorliegen. Die Reaktion selbst hält er für monomolekular und für „in weiten Grenzen von der Sauerstoffkonzentration unabhängig“. Als besten Katalysator stellte er das CuSO_4 fest; alle sonst von ihm untersuchten Mineralsalze wirkten erheblich schwächer.

Diesen Angaben widerspricht in vielen Punkten eine Arbeit von Milbauer und Pazourek.²⁾ Sie behandeln Na_2SO_3 in konzentrierter Lösung mit Luftsauerstoff und geben an, daß die bisher als die besten Katalysatoren angesehenen Cu^{II} -Salze nur in sehr reinen und sehr verdünnten Lösungen, Kobaltsalze aber immer positiv wirksam sind. Nur geringen Einfluß haben Eisen und Cersalze. Die Oxydation verläuft am schnellsten in schwach alkalischen Lösungen. Säuren, auch Kohlensäure, beeinträchtigen die katalytische Wirkung der Kobaltsalze. Besonders empfindlich gegen Verunreinigungen sind stark verdünnte Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

Reinders und Vleß³⁾ untersuchten den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit von meist 0,01 molaren Na_2SO_3 -Lösungen durch reinen Sauerstoff. Zu diesen Lösungen gaben sie bestimmte Mengen der zu untersuchenden Katalysatoren und verteilten mittels eines schnell rotierenden mechanischen Rührers reinen Sauerstoff in der Lösung. Die Reaktionsgeschwindigkeit maßen sie am Sauerstoffverbrauch in der Zeiteinheit. Als geeignetste Katalysatoren ermittelten sie Salze von Cu^{II} und Co^{II} , sodann von Ni^{II} und Fe^{II} . Sie fanden die Reaktionsgeschwindigkeit in saurer Lösung unmeßbar klein, Kupfer- und Eisensalze nur innerhalb der Grenzen $p_{\text{H}}=4$ bis $p_{\text{H}}=12$ wirksam. Nach ihren Beobachtungen sind Nickel- und Kobaltsalze nur auf alkalische

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 45, 641 (1903).

²⁾ Bl. [4] 31, 676 (1922).

³⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 44, 29—46 (1925); 46, 743 (1927).

Na_2SO_3 -Lösungen wirksam, in der Ni- und Co-Hydroxyde schwer löslich sind. Für die Wirksamkeit der Nickelsalze stellten sie wie bei Cu^{++} und Fe^{++} ein Alkalitätsoptimum fest, vermuten aber, daß ein solches den Kobaltsalzen nicht zukommt. Sie fanden die Kobaltsalze in ammoniakalischer Lösung unwirksam; auch die Komplexe von Nickel und Kobalt haben nach ihren Ergebnissen keinen katalytischen Einfluß. Dem Sauerstoffdruck schreiben sie nur geringen, der Temperatur normalen Einfluß zu.

Hatten sich alle oben genannten Autoren vorwiegend mit der Oxydation des Na_2SO_3 befaßt, so bezieht sich der bei weitem größere Teil der Patentschriften auf die Oxydation des Ammoniumsulfits.¹⁾ Besonders zu erwähnen ist das D.R.P. Nr. 453 686 (1927), in welchem zur Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit und zur Verbesserung der Ausbeuten eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung in 60 Prozent Alkohol empfohlen wird. Hier zeigt sich der unterschiedliche Einfluß, den kleine und große Mengen Alkohol auf die Reaktion ausüben.²⁾

Die kritische Betrachtung der vorliegenden, z. T. sehr widerspruchsvollen Angaben zwingt zu dem Schluß, daß die Erkenntnisse, die beim Studium der verdünnten Natriumsulfid-Lösungen gesammelt wurden, nicht einfach auf die konzentrierten Lösungen und die des Ammoniumsulfits zu übertragen sind. Die Klärung dieser Frage war Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Arbeitsweise und Versuchsbedingungen

Bei Beginn der Versuche wurde eine Hempelpipette mit der Versuchslösung von Ammoniumsulfid gefüllt, diese mit Wasser gegen die Außenluft abgesperrt, aus einer Gasburette ein abgemessenes Volumen (100 ccm) Luft zugegeben und die Pipette mit der Hand bestimmte Zeit geschüttelt. Hierbei stimmten die nach je 10 Min. dauerndem Schütteln ermittelten Werte unter vollkommen gleichen äußeren Reaktionsbedingungen schlecht überein. Auch durch langsame Steigerung der Sulfidkonzentration ließen sich einwandfreie Ergebnisse nicht erzielen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit von der Intensität des Schüt-

¹⁾ Vgl. Bräuer u. d'Ans, Anorg.-chem. Industrie 1877—1923.

²⁾ Vgl. Biegelow u. Young, a. a. O.

tels abhängig war. Aus diesem Grunde mußte bei der Fortsetzung der Versuche das Schütteln mechanisiert werden.

* Zwei nahezu gleich große Hempelpipetten mit unterem Abfluß wurden auf je einem der in der Gasanalyse gebräuchlichen Holzbänkchen aufmontiert, beide Bänkchen fest miteinander verbunden und mittels einer Holzleiste auf dem Tisch befestigt. Bänkchen und Leiste waren mit Scharnieren verbunden. Durch eine Exzentrerscheibe konnte die ganze Apparatur mit einer Pleuelstange in schüttelnde Bewegung gebracht werden. Die Scheibe wurde mit einem Elektromotor betrieben, Geschwindigkeit und Intensität des Schüttelns ließen sich mit Hilfe eines Vorgeleges am Motor und eines Regulierwiderstandes in weiten Grenzen variieren. Zum Abschluß der Versuchslösungen gegen die Außenluft diente destilliertes Wasser. Die jeweils benötigten 100ccm Luft wurden in zwei untereinander übereinstimmenden Gasbüretten, je nach der SO_2 - bzw. NH_3 -Tension der Versuchslösung über NaOH oder H_2SO_4 von 20% Gehalt, abgemessen, und nach je 2,5, 5 usw. Minuten dauerndem Schütteln ergab sich der Verbrauch an Sauerstoff gasvolumetrisch. Die einzelnen Versuchareihen wurden stets unter gleichen äußeren Bedingungen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ausgeführt. Diese Methode gab genügend übereinstimmende Resultate.

Die Sättigung der Sulfitlösung mit Sauerstoff zerfällt in zwei Teilvorgänge, eine sehr schnelle Sättigung der Grenzschicht gegen die Gasphase und eine nur langsame Diffusion des gelösten O_2 in das Innere der Lösung. Die Lösungsgeschwindigkeit, also die in der Zeiteinheit gelöste Menge Sauerstoff, ist daher in hohem Maße abhängig von der Größe der Phasengrenzfläche. Mit steigender Intensität des Schüttelns wird bei dauernder Beseuchung der Gefäßwände und durch Korrosion der Flüssigkeitsoberfläche die dem Luftvolumen dargebotene Grenzschicht vergrößert, der an Sauerstoff gesättigte Teil der Lösung mit dem ungesättigten Teil vermischt und die Diffusion bedeutend gefördert. Die Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung ist ferner seinem Druck bzw. Partialdruck proportional. Daraus folgt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Sulfits mit steigendem Sauerstoffdruck ansteigen oder mit wachsendem Verbrauch aus einem gegebenen Volumen Luft abfallen muß.

Diese kurzen Erörterungen waren nötig, weil hierzu die zitierten Angaben von Titoff und Vließ bezüglich der Auswirkung des Sauerstoffdruckes und seiner Konzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit im Widerspruch stehen. Unabhängig vom Sauerstoffdruck, damit also von der Sauerstoff-

konzentration in der Lösung, kann die Reaktionsgeschwindigkeit nur dann sein, wenn kleine Geschwindigkeiten gemessen werden, wenn also die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs in der Zeiteinheit geringer ist als seine Lösungsgeschwindigkeit. Biegelow sowie Milbauer und Pazourek haben anscheinend diese Verhältnisse zu wenig berücksichtigt und statt der Oxydationsgeschwindigkeit zuweilen die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs gemessen.

Bei der oben angegebenen Arbeitsmethode mußte das Schütteln so reguliert werden, daß die Lösung jederzeit als gesättigt an Sauerstoff anzusehen war. Diese Bedingung darf bei den meisten unserer vielen Versuche als erfüllt gelten; nur bei großen Reaktionsgeschwindigkeiten sind Ausnahmen möglich. Dies folgt aus unserer Beobachtung, daß bei Zusatz wachsender Mengen von CoSO_4 zu der Sulfidlösung die erzielte katalytische Beschleunigung der Reaktion oberhalb einer Grenze nicht mehr proportional war der Konzentration an Kobaltsalz.

Für jeden einzelnen Versuch wurde gleichzeitig ein Parallelversuch ausgeführt und nur bei befriedigender Übereinstimmung der Ergebnisse der Mittelwert als gültig angenommen. Die ermittelten Zahlenwerte stimmten im allgemeinen auf 0,2 ccm überein. Wenn die Abweichung bei zwei Parallelversuchen größer war als 0,5 ccm, so wurden die Versuche bis zur Übereinstimmung wiederholt bzw. die Fehlerquellen abgestellt. Die erzielte Genauigkeit war für den Zweck der Arbeit ausreichend und erlaubte in der großen Mehrzahl der untersuchten Fälle einen zuverlässigen Vergleich der einzelnen Ergebnisse.

Es kam bei unseren Versuchen nicht darauf an, die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zu messen, vielmehr war die Messung einer mittleren Geschwindigkeit unbedingt vorzuziehen. Der Vorteil dieser Arbeitsweise lag darin, daß auf störende Einflüsse, wie sie nach Untersuchungen an sehr verdünnten Lösungen zu befürchten standen, weniger zu rechnen war. Deswegen wurde eine Ammoniumsulfidlösung benutzt, welche mindestens 0,1 Mol SO_2 im Liter enthielt. Auf große Reinheit der auf ihre katalytischen Fähigkeiten untersuchten Mineralsalze wurde Wert gelegt, um nicht etwa durch eine unbewußt verwandte Kombination zweier oder mehrerer Katalysatoren zu falschen Schlüssen geführt zu werden.

Das angewandte Ammoniumsulfid wurde nach Röhrig¹⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 227 (1888).

hergestellt, aus der Lösung mit Ammoniakgas in der Kälte ausgefällt, indessen erst nach erneutem Zuleiten von SO_2 -Gas bis zur schwach sauren Reaktion abfiltriert. So gewonnen war das Sulfit fast frei von Sulfat und die Analysen stimmten meist scharf mit den für das $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechneten Werten überein, das sich nach Röhrig durch besondere Beständigkeit an der Luft auszeichnet. Mit diesem Sulfit wurde ein größerer Vorrat etwa 40–45% Ammonsulfit enthaltender Lösung hergestellt, da nach Lumière und Seyewetz¹⁾ bereits Lösungen von 20% Gehalt gegen Luftsauerstoff beständig sind.

Vorsichtshalber haben wir die Sulfitlösung in einer dicht verschlossenen Wulffschen Flasche mit Ansaugburette aufbewahrt und gegen die Außenluft mit einem System von Waschflaschen abgeschlossen, die der Reihe nach Wasser, alkalische Pyrogallolösung, Wasser und 40–45prozent. Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ enthielten. So aufbewahrt hielt sie ihren Titer auffallend konstant. Für jeden einzelnen Versuch wurden von der Sulfitlösung etwa 16 ccm benötigt. Bei der erst täglich, dann wöchentlich wiederholten Nachprüfung der Lösung war erst nach 5 Wochen eine so geringfügige Änderung des Gehalts festzustellen, daß diese noch innerhalb der jodometrischen Titrationsfehler lag. Kamen gelegentlich für eine Versuchsreihe größere Mengen Sulfit zur Verwendung, so haben wir diese Mengen von einem in gut paraffinierten Flaschen vorrätig gehaltenen kryst. Sulfit auf der Handwage schnell abgewogen und sofort in Wasser gelöst, da sich nach Hartog²⁾ die Alkalisulfite im trocknen Zustande schneller oxydieren sollen als im feuchten. In den fraglichen Fällen waren die durch das rasche Abwägen und durch an der Luft erfolgte Oxydation bedingten Fehler angesichts der großen Gesamtkonzentration an Sulfit unerheblich. Die einzelnen Lösungen wurden mit destilliertem Wasser, die Ammoniaklösung durch Einleiten von käuflichem synthetischen NH_3 bereitet.

Theorie über die Oxydation der schwefligen Säure

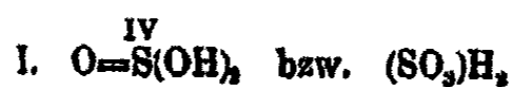
In voller Übereinstimmung zu gleich lautenden Angaben in der Literatur über die Oxydation der Alkalisulfite im allgemeinen haben wir gefunden, daß sich die wäßrige schweflige Säure nur langsam, etwas schneller das $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ und schneller wieder als dieses das stöchiometrisch neutrale $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ an der Luft oxydieren.

Nimmt man hierbei den Standpunkt ein, daß die Sulfitionen der hauptsächlich oxydable Teil sind, so gelangt man zu folgender Vorstellung:

¹⁾ Bl. [3] 83, 447 (1905).

²⁾ Compt. rend. 104, 1793 (1887).

In den wasserlöslichen Sulfiten, die an der Luft oxydiert werden, sind die Salze der beiden Formen



zu erwarten. In der Lösung der freien schwefligen Säure herrscht vermutlich bei weitem die luftbeständige gesättigte asymmetrische Form II vor. Mit Beginn der Salzbildung wird das Gleichgewicht zugunsten der symmetrischen ungesättigten Form I verschoben, und schließlich kann diese in den neutralen oder alkalischen Salzlösungen überwiegen. Es ließ sich nun beobachten, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit progressiver Neutralisation der schwefligen Säure zunächst unerheblich anstieg; die Geschwindigkeit nahm dann bei der Neutralisation mit Ammoniak in der Nähe des Bisulfidäquivalenzpunktes meßbare Werte an, um bis ins ammoniakalische Gebiet fortlaufend zu wachsen.¹⁾ Die Umlagerung in dieser Richtung erfolgt also unter dem Einfluß der Konzentration an Hydroxylionen in der Lösung bzw. wurde gefördert durch fortlaufende Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration. Die hier beobachteten Erscheinungen sind den Tautomerieverhältnissen des Keto-Enolgleichgewichtes in der organischen Chemie an die Seite zu stellen. Der Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxylion wurde bei den Sulfiten irrtümlich in einigen Arbeiten als rein katalytischer Effekt auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Natriumsulfits angesprochen. Doch ist die Enolisierung der schwefligen Säure nicht zu unterschätzen. Angesichts des jeweiligen Hydrolysegleichgewichtes, das seinen Ausdruck in der alkalischen Reaktion auch des Ammonsulfits findet, tritt die alkalische Reaktion schon unterhalb des stöchiometrischen Äquivalenzpunktes ein. Hier kann die symmetrische Form I mit vierwertig ungesättigtem Schwefel im ammoniakalischen Medium überwiegen, während die asymmetrische praktisch verschwunden ist. In verdünnter Lösung ist das Ammonsulfid als praktisch vollkommen elektrolytisch dissoziiert anzusehen. Dem entspricht, daß die Oxydation in schwach ammoniakalischer verdünnter Lösung am schnellsten verläuft.

Diese ganze Betrachtung läßt sich jedoch nur schwer damit in Einklang bringen, daß nach unseren Messungen im Gebiet höherer Ammoniak-Konzentration die Oxydationsgeschwindigkeit des Ammoniumsulfits sehr stark abnehmen kann bis zu Oxydationswerten der freien schwefligen Säure (S. 361). Man ist daher berechtigt, auch in Rücksicht zu ziehen, daß nicht die SO_3 -Ionen primär oxydabel sind (Analogie mit Nitriten, Beständigkeit der kryst. festen Sulfiten gegen Sauerstoff), sondern die undissoziierte schweflige Säure H_2SO_3 in irgend einer Form oder das Schwefeldioxyd selbst, welches infolge von Hydrolyse und Addendendissoziation der Sulfiten stets vorhanden sein muß, und welches (ähnlich wie bei Hypochloriten) durch

¹⁾ Vgl. Raschig, Z. f. angew. Chem. 19, 1748 (1906).

die Gegenwart der schwefligsauren Salze bzw. der SO_2 -Ionen stark oxydabel werden könnte. Damit ist die Steigerung der Oxydation im alkalischen Gebiet ebensogut zu erklären, wie bei Annahme der direkt oxydablen SO_2 -Ionen, dann das Maximum der Oxydationsgeschwindigkeit im alkalischen Gebiet und nun auch die Abnahme bei stärkerem Ammoniakzusatz, welcher das vorhandene freie Schwefeldioxyd bzw. die undissoziierte schweflige Säure schließlich fast vollständig in schwer oxydables Ammoniumsulfid bzw. in SO_3 -Ionen verwandeln muß. Vielleicht haben beide Erklärungsweisen zugleich ihre Bedeutung.

Die auf ihre katalytischen Eigenschaften untersuchten Stoffe und ihre Wirkungsweise

Bei den Versuchen haben wir zunächst bei konstanter Alkalität, gegeben durch Verwendung stöchiometrisch neutraler Lösung von 0,1 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ im Liter den Einfluß wachsender Mengen des jeweils zugesetzten Mineralsalzes studiert, dann dessen Konzentration konstant erhalten und der Lösung wachsende Mengen Ammoniak zugefügt. In der großen Mehrzahl der untersuchten Fälle wurde auch der Effekt im schwach sauren Gebiet zum Vergleich hinzugezogen.

Für die so ermittelten Zahlenwerte mußte angesichts ihrer Relativität eine geeignete Bezugsgröße gewählt werden. Es lag nahe, hierzu den Absorptionswert der 0,1 molaren „reinen“ Sulfidlösung zu wählen; sein Wert wurde durch zahlreiche Versuche sichergestellt und gleichzeitig zur „Eichung“ neu hergestellter Vorratslösungen benutzt. Die dann zugefügten Mengen der einzelnen Mineralsalze schwankten progressiv gesteigert oder vermindert in den Grenzen von 10^{-6} bis 10^{-3} Mol für je 500 ccm Lösung.

Nach ihrem individuellen Verhalten geschieden sind die untersuchten Stoffe in 3 Gruppen zu teilen:

1. in solche, die einen merklichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf nicht erkennen ließen. Es sind dies die Sulfate des Na, K, NH_4 , Ag, Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Tl und Uranyls, ferner das Selenit, Selenat, Tellurat und Molybdat des Ammoniums, K_2CrO_4 , Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{B}(\text{OH})_3$, As_2O_3 , Na_2HAsO_4 und in Alkalien lösliche Kieselsäure, schließlich das käufliche kohlen saure Ammonium und Ammonbicarbonat, diese alle aber nur dann, wenn die Zusätze in den oben angegebenen Grenzen gehalten wurden.

2. Die zweite Gruppe umfaßt die anorganischen Salze, die zwar in verschiedenem Grade, aber immer-

hin einen positiven katalytischen Effekt zeigten, es sind dies die Sulfate von Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} und das NH_4VO_3 . Abgesehen vom NH_4VO_3 enthalten diese wirksamen Salze Kationen, welche ihre Oxydationsstufe mehr oder minder leicht wechseln.

3. Behindert wurde die Reaktion von überschüssigen Wasserstoffionen, durch großen Überschuß an Hydroxylionen, durch Zusatz größerer Mengen Neutralsalz, dann endlich durch Schwefelalkalien.

Die Einwirkung der Neutralsalze ist zum Teil auf Verminderung der Sauerstoffkonzentration zurückzuführen.

Der Wirkungsgrad der katalytisch aktiven Salze

Am meisten interessierten naturgemäß die als katalytisch wirksam erkannten Glieder der zweiten Gruppenteilung. Ihr Wirkungsgrad wurde bestimmt und ist im prozentualen Verhältnis der einzelnen in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Eine jeweils analog bereitete 0,1 molare Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ optimaler Alkalität absorbierte unter dem katalysierenden Einfluß der einzelnen Mineralsalze bei deren Konzentration von je $3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol in 500 ccm Versuchslösung nach 2,5 Minuten aus einem Volumen von 100 ccm atmosphärischer Luft im Mittel in ccm O_2 bei einer Versuchstemperatur von $21-22^\circ$:

1. CoSO_4	. . . 15,1 ccm	100,0
2. FeSO_4	. . . 7,5 „	49,7
3. NiSO_4	. . . 2,4 „	15,9
4. CuSO_4	. . . 1,7 „	11,3
5. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. . . 1,6 „	10,6
6. MnSO_4	. . . 1,3 „	8,6
7. NH_4VO_3	. . . 1,2 „	7,9
8. ohne Zusatz	. 0,8 „	5,3
9. mit 10^{-3} g K_2S	0,8 „	2,0

Das Ergebnis weicht beträchtlich von dem ab, das bei den Untersuchungen über die Oxydation des Na_2SO_3 in reiner, stark verdünnter Lösung ermittelt wurde. Als spezifische Katalysatoren der Sulfitoxydation galten bisher die Kupfersalze; hier wurde deren Aktivität in Übereinstimmung mit den Angaben

von Milbauer und Pazourek nur relativ gering befunden. Wie bei der Oxydation einer stark verdünnten Lösung von Na_2SO_3 des CuSO_4 , so nimmt hier das CoSO_4 bezüglich seiner Aktivität eine Sonderstellung ein. Die weitere Untersuchung erstreckt sich daher in erster Linie auf die maximale Aktivität der Kobaltsalze.

Die optimalen Bedingungen der Aktivität der Kobaltsalze

a) Der Einfluß der H^+ - und OH^- -Konzentration

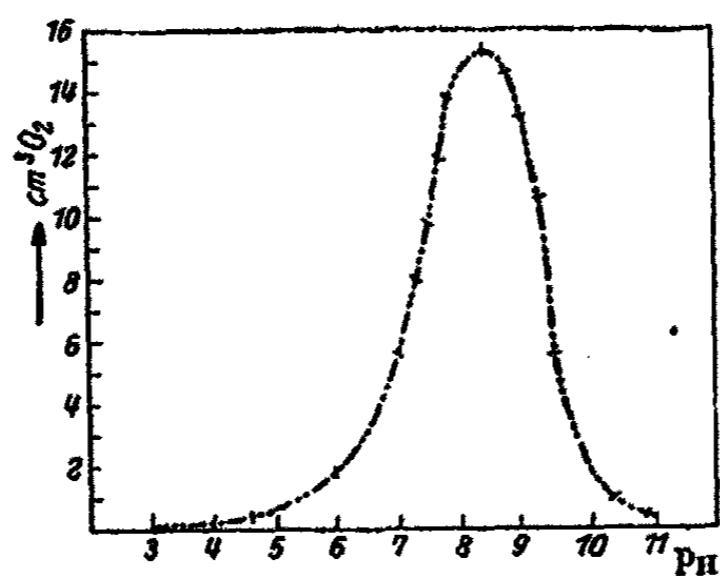
In einer Versuchsreihe wurde die Konzentration an Sulfit (0,05 Mol) und CoSO_4 ($3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol) für je 500 ccm konstant gehalten und die Konzentration an Ammoniak gesteigert. Der jeweilige p_{H} -Wert der Lösung wurde mit Hilfe des Folien-colorimeters von Lautenschläger in München bestimmt. Diese Bestimmung hat gegenüber anderen Verfahren den großen Vorteil, daß sie sehr schnell und nach einiger Übung mit verläßlichem Ergebnis ausgeführt werden kann.

Es ließ sich nun feststellen, daß die Konzentration an H^+ - bzw. OH^- -Ionen in der Versuchslösung ihren Einfluß genau so auf den Reaktionsverlauf geltend macht bei Ammoniumsulfid-Lösungen ohne Zusätze, wie bei solchen Lösungen mit beschleunigend wirkenden Katalysatoren. Die Oxydation der freien H_2SO_3 verläuft auch nach Zusatz von CoSO_4 sehr träge; die Geschwindigkeit änderte sich unterhalb des Bisulfitäquivalenzpunktes kaum merklich und nahm erst oberhalb dessen meßbare Werte an. Bereits unterhalb des stöchiometrischen Neutralpunktes, $p_{\text{H}} = 7,8$, stieg sie stark an, erreichte oberhalb dessen bei $p_{\text{H}} = 8,4$ bis $8,6$ ein ausgeprägtes Maximum und fiel oberhalb dieses Punktes bei weiter gesteigerter NH_3 -Menge auffallend stark ab. Etwa bei $p_{\text{H}} = 11$ ist die Geschwindigkeit auf den Wert im sauren Gebiet gesunken. Werden die für diese Versuchsreihe ermittelten Zahlenwerte in ein Koordinatensystem eingetragen, in dem die Ordinate die nach 2,5 Min. Schüttelns erzielte Absorption an Sauerstoff in Kubikzentimetern, die Abszisse die für die einzelnen Versuchslösungen colorimetrisch ermittelten p_{H} -Werte angibt, so entsteht nachstehendes Kurvenbild (Fig. 1), in dem die eingetragenen

Zahlenwerte das Mittel aus mehreren Parallelversuchen bedeuten.

Je 500 ccm Lösung mit 0,00517 g CoSO_4

g NH_3 in 500 ccm Sulfidlösung	pH	In 2,5' absorb. O_2
—	3,0 ($\pm 0,2$)	0,1 ccm
—	4,6	0,4 "
—	6,0	1,7 "
—	7,0	5,6 "
—	7,8	8,0 "
—	7,5	9,8 "
—	7,7	11,9 "
—	7,8	13,8 "
0,0818 g	8,4	15,8 "
0,1285 g	8,8	14,6 "
0,2471 g	9,0	13,2 "
0,4942 g	9,3	10,6 "
0,9884 g	9,5	5,6 "
2,471 g	10,8	0,9 "
4,942 g	10,8	0,4 "



Abhängigkeit der Wirkung des Kobaltsalzes auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Ammoniumsulfids (0,1 Mol) vom pH-Wert der Lösung

Fig. 1

Aus dieser graphischen Darstellung folgt, daß die Angabe von Vleß, dem Kobaltsalz kämen katalytische Fähigkeiten bei der Oxydation in ammoniakalischer Lösung nicht zu, bei der Oxydation des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ unter den hier betrachteten Bedingungen nicht zutrifft.

b) Die Bedeutung der Kobaltkomplexsalze bei der Oxydation des Ammoniumsulfits

Bei allen Messungen ergab sich, daß das CoSO_4 seine hellrote Farbe der Lösung mitteilt, solange diese sauer ist; in schwach ammoniakalischer Lösung ohne Sulfid erschien der Farbton der Lösung beim Schütteln mit Luft blauviolett und nach Zusatz von Ammonsulfid braun. Die Intensität der Braunfärbung war in der stöchiometrisch neutralen Lösung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ geringer als im schwach oder stark ammoniakalischen Gebiet. Die maximale katalytische Wirkung des Kobalt-salzes trifft ziemlich zusammen mit Beginn der stärksten Braunfärbung der kobalthaltigen Ammoniumsulfid-Lösungen beim Vergleich der an CoSO_4 äquimolaren Lösungen.

Daß die Lösungen der gelbbraunen Kobalt-Ammoniakkomplexe keine Spur von gewöhnlichem Kobaltsalz mit Co^{++} -Ionen enthalten, folgt aus ihrem Verhalten gegen Schwefelammonium, welches mit Co^{++} -Ionen sofort eine Fällung von Schwefelkobalt gibt, aber mit jenen Kobalt-Ammoniakkomplexen nur allmählich unter Bildung von Schwefelkobalt reagiert.

Braune Sulfito-Kobalt-Ammoniakate sind durch die Arbeiten von Vortmann¹⁾, K. A. Hofmann²⁾, A. Werner³⁾ u. a. bekannt geworden, und wir haben nun einige reine Kobaltkomplexsalze auf ihre katalytische Wirkung geprüft:

- | | |
|--|--|
| 1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Carbonatotetrammonkobaltsulfat ⁴⁾ |
| 2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Rosekobaltsulfat ⁵⁾ |
| 3. $[\text{Co}_2\text{O}_3(\text{NH}_3)_{10}](\text{SO}_4)_2 \cdot 3 \text{ od. } 4\text{H}_2\text{O}$ | Oxypentammonkobaltsulfat ⁶⁾ |
| 4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Disulfitotetrammon-ammonium-kobaltat ⁷⁾ |

Diese Komplexsalze wurden in genau äquivalenten Mengen statt des CoSO_4 den sonst gleichen Versuchslösungen zugesetzt.

¹⁾ Ber. 22, 2634 (1889).

²⁾ Ber. 34, 3860 (1902); Z. f. anorg. Chem. 16, 383 (1898).

³⁾ Z. f. anorg. Chem. 16, 412 (1898).

⁴⁾ Z. f. anorg. Chem. 2, 281 (1892).

⁵⁾ Z. f. anorg. Chem. 2, 296 (1892).

⁶⁾ Monatsh. f. Chem. 6, 416 (1885).

⁷⁾ Z. f. anorg. Chem. 16, 412 (1898).

Dabei ließ sich eine Reaktionsbeschleunigung stets feststellen. Der katalytische Wirkungswert der einzelnen Komplexsalze war jedoch sehr verschieden. Die Oxyverbindung Nr. 8 äußerte den größten Effekt, fast gleich dem des CoSO_4 selbst. Dieses Verhalten folgt aus der fast momentanen Zersetzung, die der Komplex Nr. 8 beim Lösen in Wasser erleidet. Die für die anderen Komplexe gefundenen Werte waren für jedes einzelne Salz verschieden. Rein äußerlich konnte man an der Färbung der Versuchslösung erkennen, ob der Komplex erhalten blieb oder nicht. Blieb die rote Farbe auch in der Ammoniumsulfidlösung erhalten, wie bei dem Roseosulfat Nr. 2, so zeigte der Komplex die geringste Beschleunigung. Im einzelnen wurde eine Sauerstoffabsorption erzielt, die zwischen 5,6 und 14,2 ccm in 2,5 Minuten lag, während unter genau gleichen Versuchsbedingungen unter dem katalytischen Einfluß von CoSO_4 14,8 ccm O_2 absorbiert wurden. Eine Veränderung der Ammoniakkonzentration hatte denselben Einfluß wie bei Verwendung von CoSO_4 . Von Einfluß war ferner, ob im Meßgefäß das feste Komplexsalz erst in viel ammoniakalischem Wasser gelöst und der Lösung dann erst die benötigte Menge Sulfidlösung zugefügt wurde oder umgekehrt. Wurde die konzentrierte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung zu den in wenig Wasser aufgeschlemmten Krystallen zugegeben, so trat momentan sichtbarer Umsatz ein; die roten Krystalle lösten sich unter Braunfärbung der Lösung. Auch das Erwärmen der Flüssigkeit bei der Lösung der Krystalle der Komplexsalze bewirkte eine Steigerung des katalytischen Effektes. Es äußern also alle hier untersuchten Komplexsalze je nach ihrer Stabilität gegen Ammoniak, Sauerstoff und Ammonsulfid eine verschiedene Wirkung. Der katalytische Effekt ist bei dem braunen Sulfitokobaltiak Nr. 4 und bei allen den Komplexen, die mit Ammoniumsulfid braune Lösungen geben, am stärksten. Daraus folgt mit Sicherheit, daß die Kobaltoionen eine nur geringe Wirkung haben, während die braunen Sulfito-Ammoniakkomplexe des Kobalts, welche sich aus Kobaltosulfat, Ammoniak, Sauerstoff und Ammoniumsulfid leicht bilden, die gesteigerte Wirkung ausüben. Da diese Sulfitokomplexe sowohl gegen Sauerstoff als auch gegen schweflige Säure recht beständig sind, so kann man sich kaum vorstellen, wie die

Katalyse etwa durch Wechsel in der Zwei- und Dreiwertigkeit des Kobalts zustande kommen könnte. Vermutlich ist die spezifische Wirkung einem einzelnen bestimmten Sulfito-Kobalt-Komplexsalz nicht zuzuschreiben, sondern einer Mischung von Komplexsalzen, welche intermediär mit Sauerstoff superoxyd-artige Addukte geben, oder Sauerstoffmoleküle bzw. Hydroperoxyd an Stelle von Ammoniak- bzw. Sulfitgruppen im Kobaltkomplex aufgenommen haben.

c) Der Einfluß der Konzentration des Kobaltsalzes

Bei Steigerung der Kobaltsalzmenge (als CoSO_4 zugefügt) ist die Geschwindigkeit der Reaktion in ammoniakalischer Lösung schließlich sehr groß und kaum noch meßbar; die Sauerstoffabsorption kommt der einer alkalischen Pyrogallol-Lösung gleich. Im einzelnen ergaben sich bei einer Versuchstemperatur von 20° nach je 2,5 Minuten dauerndem Schütteln nachstehende Werte, wieder ausgedrückt durch die erzielte Volumenabnahme.

Sulfit ohne katalytischen Zusatz . . .	0,7 ccm O_2 in 2,5 Min.
+ $3,8 \cdot 10^{-8}$ Mol CoSO_4 in 500 ccm	2,7 " " " 2,5 "
$3,8 \cdot 10^{-7}$ " " " " "	5,8 " " " 2,5 "
$3,8 \cdot 10^{-6}$ " " " " "	10,2 " " " 2,5 "
$3,8 \cdot 10^{-5}$ " " " " "	14,9 " " " 2,5 "
$3,8 \cdot 10^{-4}$ " " " " "	20,8 " " " 2,5 "

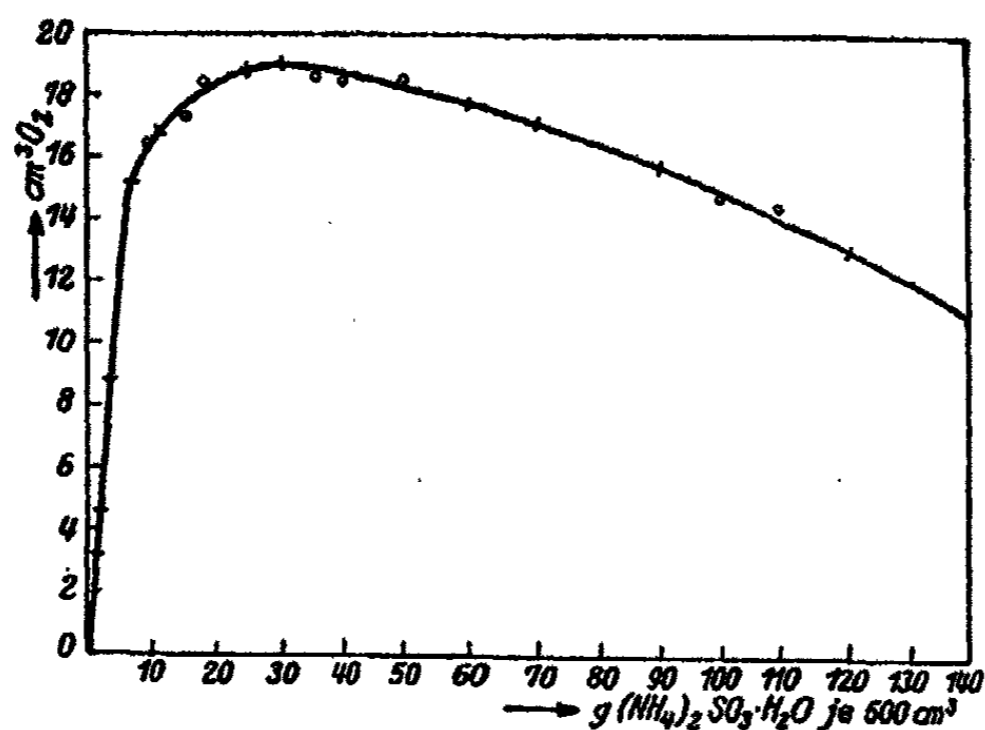
Einfluß der CoSO_4 -Konzentration

Die untere Grenze der Nachweisbarkeit der katalytischen Wirkung lag tiefer, unter den hier betrachteten Bedingungen etwa bei 10^{-9} Mol CoSO_4 in 500 ccm, doch sind diese Werte unsicher.

Es wurde nun für jede der einzelnen in der Tabelle angeführten CoSO_4 -Konzentrationen die Alkalität der Lösung durch Zusatz von Ammoniak verändert; dabei ergab sich, daß für alle hier angeführten Kobaltkonzentrationen innerhalb der Versuchsfehler das Optimum bei derselben NH_3 -Konzentration von $p_{\text{H}} = 8$ bis 9 lag. Ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Konzentrationen an CoSO_4 und NH_3 war nicht zu ermitteln.

d) Der Einfluß der Sulfitkonzentration

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Konzentration des CoSO_4 konstant auf $3,8 \cdot 10^{-6}$ Mol je 500 ccm Lösung, die Alkalität der Lösung angenähert auf dem optimalen Wert $p_{\text{H}} = 8,4$ bis 8,6 gehalten und die Sulfitkonzentration von 0,0005 molar bis auf 2,0 molar gesteigert. Ein absolut genaues Einstellen des optimalen p_{H} -Wertes auf weniger als 0,2 Einheiten war nach den Versuchsergebnissen unnötig. Bei einer Versuchstemperatur von $18-19^\circ$ wurde gefunden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit innerhalb eines Konzentrationsbereiches von



Einfluß wachsender Sulfitkonzentration; CoSO_4 konstant $3,8 \cdot 10^{-6}$ Mol

Fig. 2

Null bis etwa $\frac{1}{10}$ Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ außerordentlich stark, fast proportional der Konzentration ansteigt, dann nur noch langsam wächst und etwas unterhalb von einer 0,5 molaren Sulfitlösung ein allerdings wenig ausgeprägtes Maximum erreicht. Bei weiterer Vergrößerung der Sulfitkonzentration erleidet dann die Geschwindigkeit einen zwar langsamen, aber kontinuierlichen Abfall. Werden die ermittelten Werte wieder als Mittelwerte in ein Koordinatensystem eingezeichnet, so ergibt sich, wenn die Ordinate die nach 2,5 Minuten langem Schütteln absorbierten ccm O_2 , die Abszisse die Sulfitkonzentration in Gramm je 500 ccm Lösung angibt, obenstehendes Diagramm (Fig. 2)

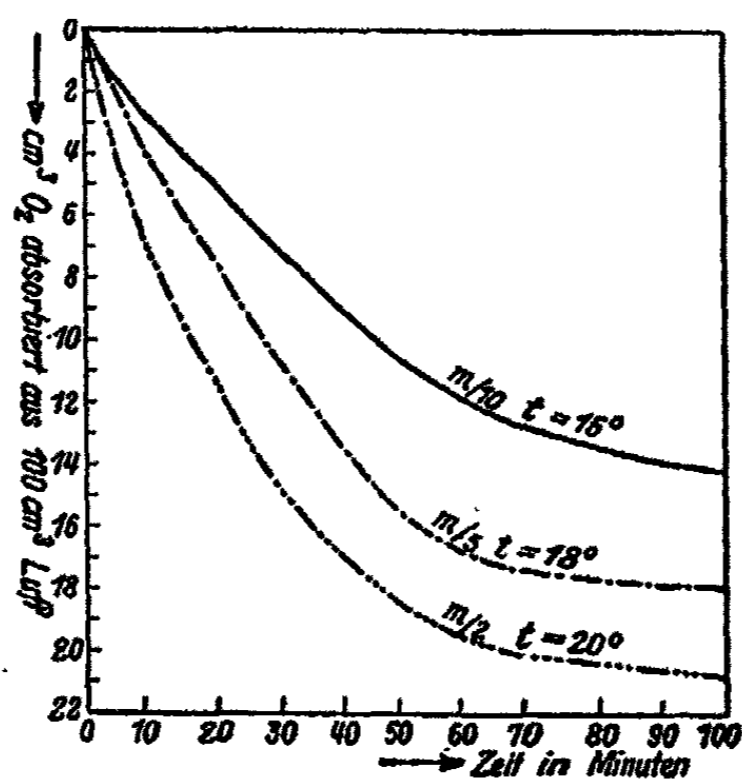
Die Mengen Ammonsulfit beziehen sich auf Gramm Monohydrat.

Wie aus dem Verlauf dieser Kurve hervorgeht, müssen sich bei diesem Vorgang durch Erhöhung der Sulfitkonzentration zwei Effekte überlagern. Der erste steile Anstieg des linken Kurvenastes steht in voller Übereinstimmung zu den Forderungen der chemischen Kinetik; mit Steigerung der Sulfitkonzentration muß die Reaktionsgeschwindigkeit ständig, oberhalb einer gewissen Konzentration zwar langsamer, aber bis zu einem Grenzwert aufsteigen. Hierzu steht der Kurvenabfall im Widerspruch. Wie oben bereits abgeleitet wurde, muß die Reaktionsgeschwindigkeit weiter von der Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung abhängig sein. Mit steigender Salzkonzentration nimmt dessen Löslichkeit ab. Im ersten Teil der Kurve macht sich diese Abnahme zunächst weniger bemerkbar. Bei weiterer Steigerung der Sulfitkonzentration wird der Einfluß auf die Löslichkeit des O_2 größer. Schließlich müssen sich beide Einflüsse die Wage halten; das wird in dem beobachteten Maximum der Fall sein. Wenn dann die Geschwindigkeit entsprechend dem Kurvenverlauf abnimmt, so muß notwendigerweise oberhalb des Maximums der Einfluß der gesteigerten Sulfitkonzentration auf die Verringerung der Löslichkeit des O_2 überwiegen. Nun steigt aber die Konzentration an SO_2 ebensowenig sprunghaft an, wie sich die Löslichkeit des Sauerstoffs bei kontinuierlicher Steigerung der Sulfitmenge sprunghaft verringert; beide ändern sich nur allmählich, also muß auch der Kurvenabfall allmählich erfolgen, wie es das Diagramm klar wiedergibt. Das Kurvenmaximum liegt bei etwa 0,5 molar. Soll eine konzentrierte Lösung von Sulfit oxydiert werden, so ist der reaktionsverlangsamende Einfluß der Konzentration zu kompensieren, das könnte nach obigen Überlegungen nur durch Steigerung des Sauerstoffdruckes erfolgen. Obwohl also das Oxydationsoptimum für eine etwa 0,5 molare Ammonsulfitlösung (30 g Sulfit in 500 ccm) gefunden wurde, haben wir weiterhin eine 0,1 molare Lösung für die vergleichenden Untersuchungen benutzt, um mit den vorausgegangenen Versuchen vergleichsfähige Werte zu erhalten.

e) Die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck

Im letzten Abschnitt wurde der Kurvenabfall oberhalb des Maximums bei der Betrachtung verschiedener Sulfitkonzentrationen auf die Verringerung der Löslichkeit des Sauerstoffs und damit auf dessen Konzentration in der Lösung zurückgeführt. Untersuchungen über die Löslichkeit von Luftsauerstoff in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösungen bei wechselnden Konzentrationen und verschiedenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur sind nicht bekannt, doch haben meist Ammoniumsalze stärkeren Einfluß auf die Sauerstofflöslichkeit als die anderen Alkalisalze. Unter Berücksichtigung des spezifischen Absorptionskoeffizienten verschiedener Salzlösungen ist die Konzentration des Sauerstoffs annähernd proportional seinem Partialdruck.

Verwendet: reine Ammonsulfidlösungen ohne katalytische Zusätze;
gemessen: die nach je 10 Minuten aus 100 ccm Luft absorbierten ccm O_2 ;
Sulfitkonzentration 0,1, 0,2 und 0,5 molar.



Die Absorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch Ammonsulfidlösungen.

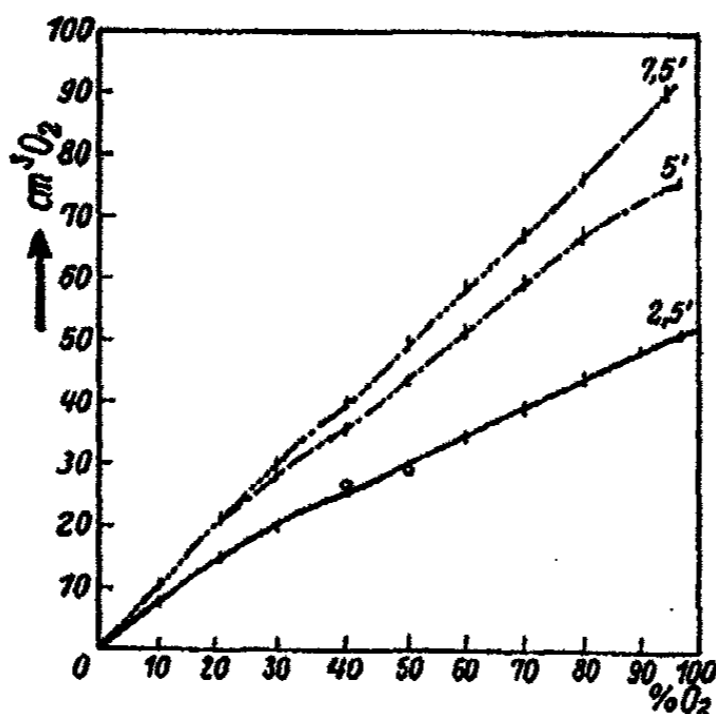
Fig. 8

Wir haben eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Lösung ohne Zusatz eines Katalysators mit 100 ccm Luft bis zur völligen Absorption des Sauerstoffs

geschüttelt und innerhalb bestimmter Zeitintervalle die erzielte Volumenabnahme ermittelt. Wäre die Oxydationsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration unabhängig, so müßte bei graphischer Auswertung der Resultate die Geschwindigkeitskurve ungefähr geradlinig verlaufen. In Wirklichkeit fällt sie aber, wie erwartet, asymptotisch ab, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob zur Absorption eine $m/2$ - oder $m/10$ -Sulfitlösung verwandt wird.

Eine Konzentrationsänderung an Sulfit kann hierfür nicht verantwortlich gemacht werden, denn 20,9 ccm O_2 von 20° und 760 mm Druck können noch nicht 8% einer 0,1 molaren $(NH_4)_2SO_3$ -Lösung oxydieren und entsprechend weniger bei Verwendung einer 0,5 molaren Lösung. Die Krümmung der Kurve ist aber bereits deutlich, wenn etwa 50% des vorhandenen Sauerstoffs absorbiert sind, sein Partialdruck also auch auf die Hälfte gesunken ist. Zur Deutung dieser Beobachtung läßt sich demnach die bewirkte Konzentrationsänderung an Sulfit nach den Ergebnissen der Untersuchung über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Sulfitkonzentration nicht heranziehen, wie aus der Kurve (Fig. 2) zu entnehmen ist. Dieselbe Lösung zeigt beim Schütteln mit anderen 100 ccm Luft annähernd dieselben Absorptionswerte. Nach diesen Betrachtungen ist die Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck abhängig. Zum weiteren experimentellen Beweis wurde eine Reihe von Stickstoff-Sauerstoffgemischen hergestellt und die aus diesen von einer 0,1 molaren $(NH_4)_2SO_3$ -Lösung unter dem Einfluß von $3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol $CoSO_4$ in 500 ccm absorbierten ccm O_2 gemessen. Werden die so erhaltenen Zahlen wieder graphisch ausgewertet, so ergeben sich folgende Kurven (Fig. 4). Die Ordinate gibt die nach 2,5, 5 und 7,5 Minuten absorbierten ccm O_2 , die Abszisse die prozentische Zusammensetzung der einzelnen Gasgemische an. Versuchstemperatur 19—20°. Die Oxydationsgeschwindigkeit steigt hier mit steigendem Partialdruck des Sauerstoffs in der Gasphase ungefähr diesem proportional an, wenigstens anfangs. Daß die Proportionalität bei hohem Sauerstoffgehalt nicht mehr ganz erfüllt ist, muß auf die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit infolge fortschreitender Verminderung der Sulfitkonzentration zurückgeführt werden.

Hier könnte der Einwurf gemacht werden, daß die beobachtete Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als Folge der durch die Erhöhung des Sauerstoffdruckes bedingten vergrößerten Lösungsgeschwindigkeit anzusehen sei. Hieraus müßte dann aber weiter die Folgerung gezogen werden, daß die Lösungen vorher entgegen der betonten Voraussetzung nicht als an Sauerstoff gesättigt anzusehen wären. Daß diese Sättigung



Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck bei konstanter Konzentration an CoSO_4 ($3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol) und Sulfid (0,1 Mol) in 500 ccm Lösung

Fig. 4

mit Sauerstoff in der großen Mehrzahl aller untersuchten Fälle erfüllt war, ist nach den bisherigen Resultaten und nach unserer Versuchsanordnung durchweg anzunehmen, wenigstens angenähert. Nun konnte der Nachweis dafür auch experimentell erbracht werden. Je eine 0,1 molare Sulfidlösung optimaler Alkalität, die im 1. Fall keinen katalytisch wirksamen Zusatz, im 2. Falle $3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol CoSO_4 , im 3. Falle $3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol FeSO_4 in je 500 ccm enthielt, wurde zunächst mit 100 ccm Luft 2,5 Min. geschüttelt, und die Volumenabnahme festgestellt. Sodann wurden vollkommen analoge Lösungen genau so mit 100 ccm 97 prozent. Sauerstoff behandelt und wieder die Volumenabnahme in Kubikzentimetern bestimmt. Die Versuchstemperatur war konstant 23° . Die Sulfidlösung ohne Zusatz absorbierte in 2,5 Minuten 0,8 ccm O_2 aus den 100 ccm Luft. Sie mußte

unter allen Umständen an Sauerstoff gesättigt sein. Wäre sie es nicht gewesen, so hätte durch erhebliche Steigerung der Schüttelgeschwindigkeit sich eine meßbar größere Oxydationsgeschwindigkeit erreichen lassen; diesbezügliche Versuche ergaben jedoch keine Zunahme. Die Lösung war also an O_2 gesättigt. Hier ist das Resultat wiedergegeben und dabei die mit der Steigerung des Partialdruckes des Sauerstoffs von 0,21 (I) auf 0,97 (II) Atmosphären erzielte Geschwindigkeitssteigerung:

	I	II	Verhältnis I:II
Sulfit ohne katalyt. Zusatz	0,8 ccm	2,6 ccm	1:3,25
+ $3,8 \cdot 10^{-6}$ Mol $CoSO_4$	14,9 „	51,0 „	1:3,40
+ $3,8 \cdot 10^{-6}$ Mol $FeSO_4$	7,7 „	25,9 „	1:3,36

Hieraus geht hervor, daß die Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck tatsächlich abhängig ist. Die Steigerung des Partialdruckes von 0,21 auf 0,97 Atmosphären bewirkt in allen drei Fällen eine Steigerung der Geschwindigkeit von der gleichen Größenordnung. Daraus folgt aber weiter, daß dann ebenso wie bei der Sulfitlösung selbst, die Voraussetzung der Sättigung der Lösung mit Sauerstoff auch bei der katalytischen Beschleunigung der Reaktion erfüllt war. Die geringfügige Abweichung der Zahlen für die Steigerung der Geschwindigkeit ist auf Versuchsfehler zurückzuführen. Als letzter Einwurf hiergegen könnte versucht werden, jene Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit (vgl. S. 369) auf die mit wachsendem Partialdruck vermehrte Lösungsgeschwindigkeit des O_2 zurückzuführen. Diese ist aber unter den betrachteten Versuchsbedingungen nicht erheblich und für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kaum verantwortlich zu machen. Wäre für die Geschwindigkeitssteigerung nur die Lösungsgeschwindigkeit, nicht aber die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration maßgebend, so dürfte sich bei Vergrößerung der $CoSO_4$ -Konzentration unter sonst vollkommen analogen Bedingungen eine Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit nicht erreichen lassen; denn die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs ist unter gegebenen Bedingungen für Druck und Temperatur eine konstante Größe, wenn alle sonstigen Versuchsbedingungen ebenfalls konstant bleiben.

Wir haben nun die Konzentration der Lösungen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ und NH_3 (optimale Alkalität) konstant erhalten bei einem Sauerstoffdruck von 0,97 Atmosphären zu Beginn der einzelnen Versuche, die Konzentration an CoSO_4 hingegen in den Grenzen von $3,3 \cdot 10^{-6}$ bis $3,3 \cdot 10^{-3}$ Mol für je 500 ccm Lösung fortlaufend gesteigert und die nach 2,5 Minuten von den einzelnen Lösungen absorbierten ccm O_2 gemessen. Für eine Versuchstemperatur von 22—23° beobachteten wir die aus der Tabelle ersichtliche Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit von etwa 45%, wenn die Konzentration an CoSO_4 von $3,3 \cdot 10^{-6}$ auf $3,3 \cdot 10^{-3}$ Mol für je 500 ccm, also auf das hundertfache gesteigert wurde.

1. 0,00517 g ($3,3 \cdot 10^{-6}$ Mol) CoSO_4 je 500 ccm	. . .	50,7 ccm O_2
2. 0,01084 g	" " "	54,2 " "
3. 0,02585 g	" " "	58,1 " "
4. 0,0517 g	" " "	61,7 " "
5. 0,2585 g	" " "	69,0 " "
6. 0,517 g ($3,3 \cdot 10^{-3}$ Mol) " " "	. . .	73,4 " "

Damit ist also die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und seiner dadurch festgelegten Konzentration in den einzelnen Lösungen nachgewiesen.

f) Einflüsse der Versuchstemperatur

Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Temperatur war mit der hier benutzten Methode nicht gut zu messen. Es können nur die beobachteten Einflüsse innerhalb der Schwankungen der Zimmertemperatur von 16—27° wiedergegeben werden. Trotz der bestehenden Unsicherheiten sollen hier eine Reihe von Mittelwerten aus den vielen Messungen gebracht werden. Sie geben die von einer 0,1 molaren Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ optimaler Alkalität unter dem katalytischen Einfluß von $3,3 \cdot 10^{-6}$ Mol CoSO_4 in 500 ccm in 2,5 Minuten absorbierten ccm O_2 aus 100 ccm Luft wieder:

16—17°	13,7 ccm $\text{O}_2 \pm 0,4$ ccm
18—19°	14,8 " " $\pm 0,5$ "
20—21°	14,7 " " $\pm 0,3$ "
22—23°	15,0 " " $\pm 0,2$ "
24—25°	15,4 " " $\pm 0,2$ "
26—27°	15,6 " " $\pm 0,3$ "

Mit steigender Versuchstemperatur steigt also die Geschwindigkeit an; die von 10° Temperatursteigerung erzielte Zunahme steht aber nicht in voller Übereinstimmung mit der Regel von van't Hoff, die für je 10° eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 1,4–7 fache aus der Erfahrung ableitet, während hier im extremsten Fall nur eine Steigerung auf das 1,2 fache eintritt. Sie ist aber durchaus von der sonst beobachteten Größenordnung und läßt sich den anderen Ausnahmen von jener allgemeinen Regel an die Seite stellen.¹⁾ Mit Erhöhung der Temperatur nimmt gleichzeitig die Löslichkeit des O_2 ab; daraus folgt, daß der anormale Temperaturkoeffizient der Reaktion mindestens zum Teil dem Einfluß der Sauerstoffkonzentration zuzuschreiben ist.

Die katalytische Aktivität der Kobaltsalze in Kombination mit anderen Stoffen

Die folgenden Versuche hatten zum Ziel, durch Kombination von katalytisch wenig wirksamen Mineralsalzen mit dem Kobaltsulfitkomplex eine markante Steigerung des katalytischen Effektes zu suchen. Wir haben zuerst bei konstant erhaltener Konzentration an $(NH_4)_2SO_3$, NH_3 und $CoSO_4$ den Versuchslösungen in weiten Grenzen variierte Mengen eines anderen Mineralsalzes zugesetzt, sodann die Konzentration des Mineralsalzes konstant erhalten und diesem sehr kleine Mengen $CoSO_4$, mit Spuren beginnend, wachsend bis zur Äquivalenz der Lösung bezüglich beider zugefügt, schließlich die Konzentration beider konstant erhalten und die Alkalität durch Zusatz wachsender Mengen Ammoniak in weiten Grenzen geändert. Alle oben (S. 359) genannten anorganischen Körper wurden mit dem $CoSO_4$ kombiniert. Leider blieb das erwartete Ergebnis in allen untersuchten Fällen aus. Ein Zusatz kleiner Mengen eines dieser Körper hatte mit wenigen Ausnahmen auf den katalytischen Wirkungsgrad der Kobaltsulfitkomplexe keinen merklichen Einfluß, solange die zugeetzten Mengen sich in der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-6} Mol auf $3,8 \cdot 10^{-6}$ Mol $CoSO_4$, alles bezogen auf 500 ccm Lösung, bewegten. Im allgemeinen waren Einflüsse erst zu beobachten,

¹⁾ Vgl. Wieland u. Franke, Ann. Chem. 464, 181 (1928).

wenn das zugesetzte Mineralsalz im Überschuß ($> 8,8 \cdot 10^{-5}$ Mol) vorhanden war; dann trat zumeist eine geringe Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Bei entsprechender Steigerung des Zusatzes an FeSO_4 zu $8,8 \cdot 10^{-5}$ Mol CoSO_4 war eine geringe Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit zu bemerken. Selbst bei der Kombination 1 Mol $\text{CoSO}_4 + 1$ Mol FeSO_4 waren die festgestellten Zahlenwerte weit entfernt, auch nur einen Anschein von Additivität der Einzeleffekte erkennen zu lassen. Wenn auch das Ziel dieser zahlreichen Einzelversuche nicht erreicht wurde, so boten diese doch in anderer Beziehung mancherlei Interessantes.

Für das Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung war eine allerdings nur geringe katalytische Aktivität beobachtet worden. Bei der Kombination mit dem CoSO_4 in wechselndem Äquivalenzverhältnis ließ sich stets eine Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität des Kobaltkomplexsalzes feststellen, die sich bei Steigerung der CuSO_4 -Menge bis zur vollständigen Behinderung auswirkte. Bereits Spuren von CuSO_4 machten sich auf CoSO_4 -Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-6} Mol merklich geltend, während solche von 10^{-5} Mol und darüber, alles auf 500 ccm Lösung bezogen, sich gegen solche Einflüsse als ziemlich unempfindlich erwiesen.

Eine Versuchsreihe über den reaktionshindernden Einfluß des CuSO_4 ergab bei einer Versuchstemperatur von 23° für eine 0,1 molare ammoniakalische Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ folgende ccm O_2 , die nach 2,5 Minuten aus 100 ccm Luft im Mittel absorbiert wurden:

1.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ohne katalys. Zusatz	. . .	0,9 ccm
2.	+ $8,8 \cdot 10^{-5}$ Mol CuSO_4	. . .	1,9 „
3.	+ $8,8 \cdot 10^{-5}$ „ CoSO_4	. . .	15,2 „
4.	+ je $8,8 \cdot 10^{-5}$ „ $\text{CuSO}_4 + \text{CoSO}_4$. . .	2,7 „

Bei einer Konzentration von $3,3 \cdot 10^{-4}$ Mol CoSO_4 wurde unter sonst vollkommen analogen Versuchsbedingungen bei einem Äquivalenzverhältnis des CoSO_4 zum gleichzeitig zugesetzten CuSO_4 von 10:0 bis 10:10 die Reaktionsgeschwindigkeit im üblichen Maß gemessen in nachstehender Weise vermindert:

1.	Sulfit ohne katalytischen Zusatz . . .	0,8	com O ₂
2.	+ CoSO ₄ : CuSO ₄ 10 : 0 . . .	20,7	„ „
3.	10 : Spuren . . .	20,5	„ „
4.	10 : 1 . . .	19,5	„ „
5.	10 : 2 . . .	18,3	„ „
6.	10 : 4 . . .	10,3	„ „
7.	10 : 6 . . .	8,2	„ „
8.	10 : 8 . . .	8,9	„ „
9.	10 : 10 . . .	8,6	„ „

In beiden Fällen wurde also durch äquimolare Mengen CuSO₄ die mit dem CoSO₄ erzielte katalytische Beschleunigung der Reaktion nahezu kompensiert, und nur das vorhandene CuSO₄ schien seiner Konzentration entsprechend die Reaktion zu katalysieren. Diese Ergebnisse waren sehr überraschend. Auch Kaliumchromat beeinträchtigte die katalytische Aktivität der Kobaltkomplexe bei Zusatz wachsender Mengen ganz ähnlich. Die Aktivität wurde durch Zusatz von $6,6 \cdot 10^{-4}$ Mol K₂CrO₄ zu einer $8,8 \cdot 10^{-5}$ Mol CoSO₄ enthaltenden 0,1 molaren ammoniakalischen Sulfitlösung völlig aufgehoben. Man könnte versuchen, wenigstens den Einfluß des CuSO₄ mit der Verschiebung der Konzentration an freiem NH₃ in der Versuchslösung zurückzuführen, doch wäre damit der ausgeprägte Charakter der Reaktionshinderung nicht zu erklären. Durch Erhöhung der Konzentration der Lösung an freiem NH₃ ließ sich die negative katalytische Wirkung des CuSO₄ nicht kompensieren. Vielleicht wäre an die Entstehung eines Komplexes aus CoSO₄ und CuSO₄ zu denken unter Mitwirkung von NH₃ und (NH₄)₂SO₃ oder (NH₄)₂SO₄. Für die Wirkung des K₂CrO₄ könnte ein Kobaltchromat in Frage kommen.

Es ergab sich ferner, daß solche Substanzen, die für sich einen katalytischen Effekt nicht äußerten, und in geringen Mengen zugesetzt den des Kobaltkomplexes nicht merklich beeinflussten, dann stets einen negativen Einfluß hatten, wenn sie das Kobalt ganz oder teilweise als Niederschlag ausfällten. Hierzu ist vor allem der Einfluß von Schwefelalkali zu erwähnen.

Als Sekundärererscheinung ist die Verminderung der Oxydationsgeschwindigkeit anzusehen, die bei Zugabe großer Mengen von Neutralsalzen, Sulfaten der Alkalien, beobachtet wurde. Der reaktionsverlangsamende Einfluß der Neu-

trialsalze ist in erster Linie auf die Verringerung der Löslichkeit des Sauerstoffs infolge der erhöhten Salzkonzentration zurückzuführen (vgl. S. 366). Sodann werden Änderungen in der Zusammensetzung der Kobaltkomplexe, z. B. in Richtung der Bildung von stabilen Rosekobaltsulfaten, erfolgen. Bei Verwendung von äquimolaren Lösungen von Na_2SO_4 und K_2SO_4 war der Effekt nahezu gleich groß; etwas stärker wurde die Oxydationsgeschwindigkeit durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ beeinträchtigt.

Wurde das in den Versuchslösungen vorhandene freie NH_3 durch das käufliche kohlen saure Ammoniak ersetzt, so war der beobachtete Einfluß bezüglich der Alkalität nicht anders als bei Verwendung von Ammoniaklösung selbst. Eine merkliche Beschleunigung oder Behinderung der Reaktion trat zunächst nicht ein; der Einfluß größerer Mengen dürfte dieselben Ursachen haben, wie beim $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, neben der Beeinflussung der Alkalität der Lösung. Ebenso hatte der Zusatz kleiner Mengen NH_4HCO_3 keinen merklichen Einfluß. Größere Mengen Bicarbonat wirkten ähnlich wie Ammoncarbonat. Besondere Einflüsse irgendwelcher Art waren bei beiden nicht festzustellen. Die Kobaltkomplexe sind als Katalysatoren gegen Verunreinigungen usw. auffallend unempfindlich, so auch gegen kleine Mengen Glycerin.

Eine 0,1 molare Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ haben wir bei einem Gehalt von $3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol CoSO_4 in 500 ccm mit wachsenden Mengen Glycerin versetzt. Bei 16—17° Versuchstemperatur ergaben sich folgende Zahlen:

	Glycerin	Nach 2,5'
1. 0,1 mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol CoSO_4	—	18,8 ccm O_2
2. desgl.	+ 0,0009 g	18,8 " "
3. desgl.	0,0045 g	18,7 " "
4. desgl.	0,009 g	18,5 " "
5. desgl.	0,045 g	18,8 " "
6. desgl.	0,09 g	12,9 " "
7. desgl.	6,0 g	8,5 " "
8. desgl.	12,0 g	4,3 " "

Zersetzungsprodukte des Glycerins scheinen indes erheblich größeren Einfluß zu haben.

Einfluß von Kobaltkomplexsalzen auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Alkalisulfid

Unter Einhaltung völlig analoger Versuchsbedingungen konnte die Oxydationsgeschwindigkeit des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasvolumetrisch nicht erfaßt werden. Durch Zusatz wachsender Mengen CoSO_4 und unter weitgehender Variation der Alkalität der Versuchslösung war eine meßbare Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu erreichen. Schwefelalkali oxydiert sich meßbar schnell. Der Zusatz von CoSO_4 bewirkte nur eine geringfügige Beschleunigung, die wohl in erster Linie auf der Bildung des leichter oxydablen, fein verteilten CoS beruhte.

