

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 297—304

Aufsatzteil

1. August 1916

## Die Valenzforschung im Jahre 1915.

Von HUGO KAUFFMANN.

(Eingeg. 24./5. 1916.)

Trotz der Kriegszeit hat auch im verflossenen Jahre die Valenzlehre sowohl im Inland als auch im Ausland eine rege Bearbeitung erfahren. Die Hauptanziehungskraft üben nach wie vor einerseits die Verbindungen mit abnormen Wertigkeitsstufen, andererseits die mit der Valenzverteilung zusammenhängenden optischen Eigenschaften aus. Neue Probleme sind nicht aufgetaucht, und die gesamte Tätigkeit ist im wesentlichen der Ausgestaltung und Reifung früherer Gedanken gewidmet.

### Wertigkeit.

Allen Betrachtungen vorangeschickt sei die wichtige und grundlegende Abänderung, welche nach H. Wieland<sup>1)</sup> infolge der Entdeckung des Triphenylmethyls und des Diphenylstickstoffs mit dem Begriff des Radikals vorzunehmen ist. Seither war der Begriff ein rein formaler und bezeichnete Stammgruppen, wie Methyl, Benzoyl, Carboxyl, Kakodyl, die bei Umsetzungen der Verbindungen unverändert bleiben. Die Möglichkeit der Herstellung des freien Radikals war dabei für die Anwendung des Begriffs völlig belanglos. „Jetzt, wo die anorganischen Radikale NO und NO<sub>2</sub> eine Reihe organischer Nachfolger gefunden haben, muß der Begriff auf die freien ungesättigten Komplexe von atomartigem Charakter und von abnormer Valenzzahl beschränkt werden“. Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff sind solche Radikale. Die so definierten Radikale besitzen ebenso wie die Atome keine elektrische Ladung und unterscheiden sich dadurch von den Ionen, welche gerade wegen ihrer Ladung keine Radikale sind. So ist das Stickstoffdioxid, NO<sub>2</sub>, ein Radikal, der Rest NO<sub>2</sub> der Nitrite dagegen ein Ion.

Die Arbeiten, die nun in diesem Abschnitt aufzuzählen sind, befassen sich mit den Valenzeigentümlichkeiten der einzelnen Elemente, jedoch unter Ausschluß des dreiwertigen Kohlenstoffs und des zweiwertigen Stickstoffs. Die Veröffentlichungen über diese letzteren Fragen sind, da es sich hierbei nur um aromatische Verbindungen handelt und höchstwahrscheinlich spezifische Einflüsse des Benzolrings den Ausschlag geben, in den der Benzoltheorie vorbehaltenen Abschnitt eingereiht.

P. Pascal<sup>2)</sup> bespricht den Einfluß der Wertigkeitsstufe auf den Diamagnetismus organischer und anorganischer Metallverbindungen, ohne indessen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zu begegnen. Nach A. Guntz und A. A. Guntz jr.<sup>3)</sup> ist das Silbersubfluorid, Ag<sub>2</sub>F, einheitlich und kein Gemisch von Silber oder Silberoxyd mit gewöhnlichem Silberfluorid; sie beschreiben die Bildungsweise und das chemische Verhalten dieser sehr leicht Silber abspaltenden, abnorm zusammengesetzten Verbindung. M. Sem<sup>4)</sup> veröffentlicht Beiträge zur Frage nach der Dreiwertigkeit des Mangans in den Mangansalzen und kommt zur Auffassung, daß in Lösung zwar dreiwertige Ionen vorhanden, daß diese aber im Gleichgewicht mit zwei- und vierwertigen Manganionen stehen.

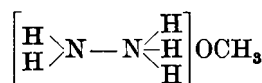
F. Treubert und L. Vanino<sup>5)</sup> bringen aufs neue Belege, daß die als Wismutoxydul angesprochene

Substanz freies Metall enthält, während W. Herz<sup>6)</sup> sie einheitlich und genau nach der Formel BiO zusammengesetzt findet. Beim Übergang des fünfwertigen Wismuts tertiärer organischer Bismutindihalo-genide, die zwei verschiedene Halogene enthalten, in dreiwertiges Wismut verbleibt nach Fr. Challenger und Ch. Fr. Allpass<sup>7)</sup> das stärker negative Halogen am Wismut, während das andere sich als Alkylhalogenid abtrennt.

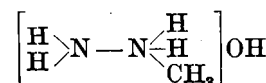
S. Hilpert und G. Grüttner<sup>8)</sup> gelang es, gemischte Quecksilberdialkyle herzustellen. Diese Verbindungen, von welchen man zuvor noch keine Vertreter kannte, sind durch die leichte Umwandlung in die symmetrischen Komponenten charakterisiert; das Äthylquecksilberphenyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Hg, z. B. ist ein Öl, das schon beim Aufbewahren in Quecksilberdiäthyl und Quecksilberdiphenyl übergeht. Zur Erklärung des leichten Zerfalls muß man eine Assoziation zu einem Doppelmolekül annehmen, bei welchem die vier Alkyle durch den Gesamtvalenzbetrag der beiden Quecksilberatome gebunden werden.

Das Refraktions- und Dispersionsvermögen organischer Siliciumverbindungen wurde von A. Bygdén<sup>9)</sup> untersucht. Die für die rote Wasserstofflinie bestimmte Atomrefraktion des Siliciums bewegt sich zwischen 7,0 und 7,7 und erreicht namentlich bei Verkettungen des Elements mit Phenyl hohe Werte. Die unmittelbare Silicium-Siliciumbindung bewirkt starke Exaltationen.

Verschiedene Arbeiten befassen sich mit den Valenzverhältnissen des Stickstoffs. W. A. Noyes und R. S. Potter<sup>10)</sup> schließen aus dem optischen Drehungsvermögen gewisser Aminoderivate von Säuren der Campherreihe, daß die innere betainartige Salzbildung zustandekommt, falls der sich bildende Ring aus 6 Atomen besteht, aber ausbleibt, falls der Ring siebengliedrig werden müßte. Sie leiten daraus ab, daß entgegen der Wernerschen Theorie in den Ammoniumsalzen der Säurewasserstoff sich mit dem Stickstoff verbindet und nicht am Säurerest haften bleibt, daß also der Ammoniumstickstoff tatsächlich fünfwertig ist. Einen schönen, die Ammoniumtheorie berührenden Fall von Isomerie bei Hydrazinen beschreiben W. Schlenk und Th. Weichselfelder<sup>11)</sup>. Hydrazin und Methylalkohol vereinigen sich zu einem Alkoholat, das sich durch Abkühlen mit fester Kohlensäure in Form farbloser Nadeln gewinnen läßt. Die Substanz ist dem Methylhydrazinhydrat isomer:



Hydrazinmethylalkoholat



Methylhydrazinhydrat.

J. B. Cohen, J. Marshall und H. J. Woodman<sup>12)</sup> prüfen die räumlichen Vorstellungen über den fünfwertigen Stickstoff, indem sie ein quartäres Ammoniumsalz NR<sub>3</sub>R'X einmal durch Addition von R'X an NR<sub>3</sub>, das andere Mal durch Addition von RX an NR<sub>3</sub>R' bereiten. Bedeutet R' ein optisch aktives Radikal, so würde ungleiches Drehungsvermögen der beiden Produkte für die Willgerodtsche Doppelpyramide,

<sup>6)</sup> Z. anal. Chem. **54**, 103, 413 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 599; II, 820.

<sup>7)</sup> J. Chem. Soc. **107**, 16 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 885.

<sup>8)</sup> Ber. **48**, 906 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 327.

<sup>9)</sup> Z. phys. Chem. **90**, 243 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1142.

<sup>10)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 189 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1260.

<sup>11)</sup> Ber. **48**, 669 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1150.

<sup>12)</sup> J. Chem. Soc. **107**, 887 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 609.

<sup>1)</sup> Ber. **48**, 1098 [1914]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 325.

<sup>2)</sup> Compt. rend. **159**, 129 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1043.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. anal. appl. [9] **2**, 101 [1914]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 941.

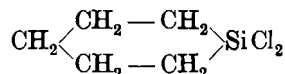
<sup>4)</sup> Z. f. Elektrochem. **21**, 426 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 940.

<sup>5)</sup> Z. anal. Chem. **54**, 255 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 68.

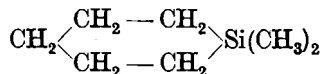
gleiches hingegen für die vierseitige Bischoffsche Pyramide sprechen. Versuche am 1- $\gamma$ -Phenylbutyl-triäthylammoniumbromid führen zu gleichdrehenden Produkten und bestätigen daher die letztere Auffassung.

### Ringsysteme.

Die von mehreren Seiten unternommenen Versuche, die verschiedenartigsten anorganischen Elemente Ringsystemen einzuverleiben, sind von Erfolg begleitet gewesen. A. Bygdén<sup>13)</sup> hat das Cyclopentamethylensiliciumdichlorid:



und das Dimethyl-zyklo-pentamethylensilican:



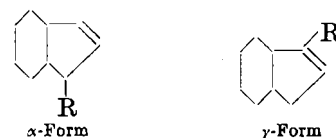
hergestellt und damit gezeigt, daß das Siliciumatom in der organischen Chemie nicht nur zu offenen Ketten, sondern auch zu Ringschlüssen brauchbar ist. Andere neue heterocyclische Systeme, nämlich Piperidinanalogue, in denen der Stickstoff durch Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut ersetzt ist, wurden von G. Grüttnert und M. Wiernik<sup>14)</sup> gewonnen. Von den von ihnen beschriebenen Substanzen seien genannt: Cyclopentamethylenphenylphosphin,  $(\text{CH}_2)_5\text{P} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , die analogen Arsen- und Antimonderivate  $(\text{CH}_2)_5\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $(\text{CH}_2)_5\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und das Äthylcyclopentamethylenwismut,  $(\text{CH}_2)_5\text{Bi} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Eine größere Anzahl von Arbeiten geht auf die durch die cyclische Struktur bedingte Valenzanordnung näher ein. R. M. Beesley und Ch. K. Ingold und J. J. Thorpe<sup>15)</sup> befassen sich mit der Baeyerschen Spannungstheorie und werfen die Frage auf, ob der Winkel zwischen zwei Valenzen eines Kohlenstoffatoms dadurch, daß die beiden anderen Valenzen sich nicht in offenen Ketten, sondern in einem Cyclohexanring betätigen, verändert wird oder nicht. Sie studieren Spiroverbindungen, bei welchen der zweite Ring ein Cyclopropan skelett ist, und stellen fest, daß in der Tat eine Winkelveränderung und zwar eine Vergrößerung stattfindet, denn die Bildung dieses zweiten Ringes wird erleichtert. E. Mohr<sup>16)</sup> behandelt den Fall, daß mehrere Kohlenstoffatome eines Cyclohexanrings zugleich Glieder anderer Ringe sind, theoretisch vom Standpunkt des Sachseschen Modells aus. Er denkt sich mehrere solcher Systeme im Diamant zusammengebaut und sieht Bestätigungen in dem aus der X-Strahlenreflexion von Bragg erschlossenen Raumgitter. P. E. Verkade<sup>17)</sup> ermittelt Verbrennungswärmen und zieht daraus Schlüsse gegen die obengenannte Spannungstheorie; er findet für Cyclopentan, Cyclohexan und Cycloheptan keine, für die kleineren Ringe wie Äthylen, Cyclopropan und Cyclobutan eine durch 20–30 Cal. ausgedrückte Spannung.

E. E. Turner<sup>18)</sup> wendet sich gegen die Kaufflerse Diphenylformel<sup>19)</sup>, nach der die beiden Phenylkerne gegeneinander geneigt seien. Er führt als Gegengründe an, daß es im Gegensatz zu den isomeren 2,2'-Verbindungen nicht gelingt, aus 4,4'-Dihalogendiphenyl das p-Diphenylen und ferner aus 4,4'-Dinitrodiphenyl die inneren Azo- und Azoxyverbindungen herzustellen.

Von weiterreichendem Interesse ist eine Untersuchung von Ch. Courtot<sup>20)</sup> über die Theorie der Schwingungen von in Ringen befindlichen Doppelbindungen. Er vermochte einige am Fünfring

substituierte Derivate des Indens in zwei verschiedenen, einander isomeren Formen zu fassen, von welchen die eine den Substituenten in  $\alpha$ -Stellung, die andere ihn in  $\gamma$ -Stellung enthält:

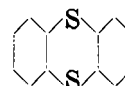


Damit ist die Thielesche Theorie, daß die Doppelbindung des Indens, weil nur  $\alpha$ -Derivate erhältlich seien, in ständiger Schwingung sich befände, als unzutreffend erwiesen. Die  $\alpha$ -Form läßt sich durch Alkalien in die  $\gamma$ -Form umlagern und verhält sich chemisch anders als die letztere.

W. Tschelinzew und B. Tronow<sup>21)</sup> untersuchen die Fähigkeit stickstoffhaltiger Ringe, mit Organomagnesiumverbindungen Komplexe einzugehen, auf thermochemischem Wege. Doppelbindungen, die sich in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff befinden, erniedrigen oder hemmen diese Fähigkeit, welche daher beim Piperidin sehr groß, beim Tetrahydrochinolin erheblich kleiner und beim Pyrrol, Indol, Carbazol und Hydroacridin nicht mehr nachweisbar ist. Die letzteren Verbindungen enthalten zwei solcher Doppelbindungen, und ihr Stickstoffatom neigt darum nicht mehr zu höherer Valenzbetätigung.

Über die Refraktion und Dispersion des Furans, Thiophens und Pyrrols hat K. v. Auwers<sup>22)</sup> gearbeitet. Die in diesen fünfgliedrigen Ringen bestehende Konjugation zweier Doppelbindungen läßt optische Exaltationen erwarten, während in Wirklichkeit Depressionen auftreten. Wird durch Substituenten die Neutralisation der im Ring tätigen Valenzen aufgehoben, so nehmen die Depressionen ab, um schließlich in Exaltationen überzugehen. Cumaron- und Thionaphthenderivate exaltieren fast gleich. Ferner zeigt er<sup>23)</sup>, zum Teil gemeinsam mit E. Lange<sup>24)</sup>, daß auch bei hydroaromatischen Verbindungen mit gemischten Dialkylgruppen, besonders bei Dimethyldiäthylverbindungen Depressionen sich bemerkbar machen.

Schließlich sei noch angeführt, daß K. Fries und E. Engelbertz<sup>25)</sup> aus ihrer Untersuchung des 3,7-Dimethoxythianthrens folgern, daß das Thianthren:



ebenso gut wie das Phenazin, Phenoxazin und Phenthiazin als „Leukoverbindung chinoider Substanzen“ zu gelten habe.

### Restaffinität.

Das Tetranitromethan,  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ , erweist sich immer mehr als ein allgemeines Reagens auf ungesättigte Valenzen. E. M. Harper und A. K. Macbeth<sup>26)</sup> zeigen, daß die Substanz außer mit Stoffen, die eine Äthylenbindung enthalten, auch mit Sulfiden, Mercaptanen und Aminen eine gelbe Färbung hervorruft. Verwendet man an Stelle des Tetranitromethans Methanderivate mit weniger als vier Nitrogruppen, so tritt die gelbe Färbung nicht ein, hingegen bei Verwendung organischer Nitrite. Macbeth<sup>27)</sup> vergleicht die Restaffinität ähnlicher Stoffe nach der Tiefe der mit Tetranitromethan auftretenden Färbung und stellt fest, daß negative Substituenten und Konjugationen die Färbung hemmen. In der Benzolreihe versagen jedoch die aufgefundenen Regeln. Nach O. Filipow<sup>28)</sup> bleibt bei Cyclobutanderivaten die Gelbfärbung durch Te-

<sup>13)</sup> Ber. 48, 1236 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 540.

<sup>14)</sup> Ber. 48, 1473 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 833.

<sup>15)</sup> J. Chem. Soc. 107, 1080 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 829.

<sup>16)</sup> Sitzgsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., Math. nat. Kl. Abt. A. 1915, 7. Abh.; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1065.

<sup>17)</sup> Natuur- en Geneeskundig Congres 1915; Chem. Zentralbl. 1916, I, 205.

<sup>18)</sup> J. Chem. Soc. 107, 1495 [1915]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 148.

<sup>19)</sup> Liebigs Ann. 351, 151 [1907]; Chem. Zentralbl. 1907, I, 1126.

<sup>20)</sup> Compt. rend. 160, 523 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 407.

<sup>21)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1886 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 540.

<sup>22)</sup> Liebigs Ann. 407, 194 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 314.

<sup>23)</sup> Liebigs Ann. 408, 212 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 936.

<sup>24)</sup> Liebigs Ann. 410, 287 [1915]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 101.

<sup>25)</sup> Liebigs Ann. 409, 149 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 822.

<sup>26)</sup> J. Chem. Soc. 107, 87 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 879.

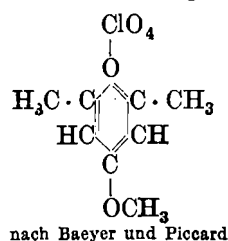
<sup>27)</sup> J. Chem. Soc. 107, 1824 [1915]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 409.

<sup>28)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1199 [1914]; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1057.

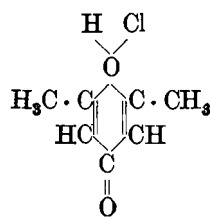
transnitromethan aus, während sie sich bei Trimethylenverbindungen einfindet.

In diesem Zusammenhange sind auch die Chinhydrone zu erwähnen. Man nimmt bekanntlich heute allgemein an, daß in diesen Substanzen das Hydrochinon oder die anderen Phenole durch Restaffinitäten an das Chinon angeheftet sind. W. Siegmund<sup>29)</sup> löst diese Ansicht des Näheren dahin auf, daß er dem Chinonsauerstoff die Fähigkeit zuschreibt, sich an den Hydroxylwasserstoff der Phenole zu binden.

Eine Reihe von Arbeiten schaffen experimentelles Material zur Ausgestaltung der Oxoniumtheorie herbei. A. v. Baeyer und J. Piccard<sup>30)</sup> gewinnen durch Anlagern von Dimethylsulfat an Dimethylpyron ein Perchlorat, dessen Leitfähigkeit ebenso groß ist wie diejenige des aus ihm herstellbaren Lutidinsalzes. Hiernach ist dieses Perchlorat sicher ein Oxoniumsalz mit vierwertigem Sauerstoff und von analoger Konstitution

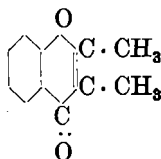


nach Baeyer und Piccard



nach Rördam.

wie das Lutidinsalz. Hiervon abweichend verfiel H. N. K. Rörda<sup>m31)</sup> für das Dimethylpyronchlorhydrat eine Formel, nach welcher sich die Säure, ohne die Substanz umzulagern, lediglich an den Äthersauerstoff addiert. H. Simonis und A. Elias<sup>32)</sup> legen dar, daß wie die Pyrone auch die Kumarine Restaffinitäten besitzen, daß als Additionszentrum nur der Ringsauerstoff in Betracht kommt und daß daher die Additionsprodukte als Oxoniumsalze anzusprechen sind. Sie untersuchen das 2,3-Dimethylchromon:



und zeigen, daß diese Substanz nicht nur mit Halogenwasserstoffsäuren, komplexen Säuren und neutralen Metallsalzen, sondern auch sogar mit Basen wie Anilin Verbindungen einzugehen vermag. Sie formulieren alle diese Produkte unter Zugrundelegung der Vierwertigkeit des Ringsauerstoffs. Einen viel tiefer in den Kern der Frage eindringenden Beitrag erbringt B r. N. G h o s h<sup>33)</sup>, der nachweist, daß bei Verbindungen, die ein oder zwei Sauerstoffatome in einem Ring enthalten, die Fähigkeit zur Salzbildung mit Säuren teils erst durch ungesättigte oder negative Gruppen hervorgerufen, teils durch diese weiter verstärkt wird.

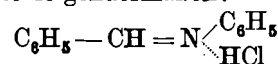
W. Tschelinzew und N. Koslow<sup>34)</sup> arbeiten über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs von Äthern. Durch Abkühlung mit flüssiger Luft vermochten sie Oxoniumverbindungen der Schwefelsäure mit Äthern in kristallisiertem Zustande zu fassen. Die Produkte besitzen die Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{R}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ , spalten sich in Eisessiglösung und sind in Phosphoroxychloridlösung, aber nur im Falle höherer Konzentration, unzerlegt vorhanden. Ihre Bildungswärmen sind von gleicher Größenordnung wie jene des Schwefelsäuremonohydrats. Tschelinzew<sup>35)</sup> untersucht ferner die Wärme-

tönung bei der Einwirkung von Magnesiumverbindungen  $\text{JMgOR}$  auf Äther. Phenoläther und Diphenyläther geben zum Unterschied von anderen Äthern keinen thermischen Effekt und neigen daher viel weniger zu höherer Valenzbetätigung, eine Tatsache, die auf den negativen Einfluß des Phenyls zurückzuführen ist.

J. Kenda ll und Cl. D. Carpe nter<sup>38)</sup> stellen mit Hilfe 100%iger Schwefelsäure Sulfate von Carbonsäuren in festem Zustande her. Die Produkte haben die Formeln  $\text{RCO}_2\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $2\text{RCO}_2\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und werden von den Verfassern als Oxoniumsalze angesehen, deren Existenz auf den basischen Eigenschaften des Carbonylsauerstoffs beruhe.

G. Reddellien<sup>37)</sup> beschreibt Additionsprodukte von Salpetersäure oder Pikrinsäure an Aldehyde, Ketone, Ketonanile und auch an Azobenzol und zieht aus diesen und seinen früheren Untersuchungen den Schluß, daß sich die Salpetersäure mit den Gruppen C : O, C : N und N : N zu Verbindungen zu vereinigen vermag, welche nach der Pfeifferschen Halochromietheorie zu formulieren sind. Demnach wird die Salpetersäure durch Nebervalenzen festgehalten und zwar in den carbonylhaltigen Substanzen am Sauerstoff und in den Anilen am Stickstoff. Die Äthylenbindung gibt mit Salpetersäure keine Additionsverbindung, hingegen mit Pikrinsäure. Die Beständigkeit der Produkte erhöht sich, wenn der addierenden Gruppe eine Kohlenstoffdoppelbindung konjugiert ist. Der Verfasser bezeichnet die beschriebenen Additionsprodukte als Vorverbindungen und findet, daß die Neigung, solche einzugehen, in der Reihenfolge C : N, C : O, N : N und C : C abnimmt.

H. Franzen und A. Henglein<sup>38)</sup> haben für die Additionsprodukte von Halogenwasserstoff an Benzylidenaniline die Ansicht befürwortet, daß diese Substanzen nicht salzartig seien und der Formel  $C_6H_5 \cdot CHX \cdot NH \cdot C_6H_5$  entsprächen. Die Gründe, die sich dieser Ansicht entgegenstellen, werden von A. Hantzsch<sup>39)</sup> dargelegt, der namentlich die Produkte folgendermaßen:

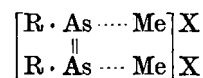


und zwar mit Hilfe von Nebenvalenzen formuliert.

### Koordinations-theorie.

A. Pieroni und A. Pinotti<sup>40)</sup> beschäftigen sich mit dem Einfluß der Doppelbindungen auf die Koordinationszahl und untersuchen, nachdem die Einwirkung von Allylamin auf Nickelsalze keine Klarheit brachte, die Einwirkung auf Kobaltchlorür. Sie erhalten dabei ein Komplexsalz, das sich aus vier Ionen zusammensetzt, und dem sie die Konstitution  $[(C_3H_5NH_2)_4Co(C_3H_5NH_2)_4]Cl_3$  zuschreiben. Hiernach wäre die maximale Koordinationszahl des Kobalts höher als sechs.

P. Ehrlich und P. Karrer<sup>41)</sup> beschreiben Metallkomplexe des Salvarsans (3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzol). Das Salvarsan betätigt zwei Nebenvalenzen und addiert im Maximum zwei Moleküle eines Metallsalzes. Die Komplexverbindungen sind gemäß dem Schema:



zu formulieren.

A. Rosenheim und E. Dehn<sup>42)</sup> leiten aus der Tatsache, daß in den Doppelcyaniden  $R_4[W(CN)_8]$  und  $R_4[Mo(CN)_8]$  niedrigwertes Wolfram und Molybdän durch Permanganat nicht wie erwartet zur Sechswertigkeit, sondern nur zur Fünfwertigkeit oxydiert wird, ferner daraus,

<sup>29)</sup> J. prakt. Chem. [2] **92**, 342 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 363.

<sup>30)</sup> Liebigs Ann. **407**, 332 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 610.

<sup>31)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 557 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 28.

<sup>32)</sup> Ber. **48**, 1499 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 790.

33) J. Chem. Soc. **107**, 1588 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, I, 214.

<sup>34)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 708 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 828.

<sup>35)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 889 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 886.

<sup>36)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 2498 [1914]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 983.

<sup>37)</sup> J. prakt. Chem. [2] **91**, 213 [1915]; Ber. **48**, 1462 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 831; II, 892.

<sup>38)</sup> J. prakt. Chem. [2] **91**, 245 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 830.

<sup>39)</sup> Ber. **48**, 1340 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 5787.

<sup>40)</sup> Gazz. chim. ital. **45**, II, 100 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1096.

<sup>41)</sup> Ber. **48**, 1634 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1069.

<sup>42)</sup> Ber. 48, 1167 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 394.

daß die Wertigkeitsbestimmung mit Silbernitrat-Ammoniaklösung zwischen 5 und 6 liegende Zahlen ergibt, Schlüsse über die Betätigung von Nebervalenzen ab. Sie stützen sich auf die Ansicht, daß Nebervalenzen Bruchteile der Hauptvalenzen sind, und sprechen allerdings mit großem Vorbehalt die Vermutung aus, daß infolge der Betätigung von Nebervalenzen die zentralen Metallatome W und Mo in den Anionen  $[W(CN)_8]^{4-}$  und  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  höher als vierwertig und in den Anionen  $[W(CN)_8]^{3-}$  und  $[Mo(CN)_8]^{3-}$  höher als fünfwertig sind, daß sie aber nicht vollständig fünf- oder sechswertig zu sein brauchen. Noch bei zahlreichen anderen, stark komplexen Metalleyaniden sind merkwürdige Anomalien bekannt, die man vielleicht auf ähnliche Weise zu deuten hat.

Um den Einfluß von Lösungsmitteln auszuschalten, haben J. Lifschitz und E. Rosenbohm<sup>43)</sup> bei der Untersuchung innerkomplexer Verbindungen mit leicht zerfallenden Nebervalenzringen die magnetische Suszeptibilität zu Rate gezogen. Sie reinigen die Substanzen bis zur magnetischen Homogenität und weisen nach, daß die innerkomplexen Kupfersalze viel höhere oder niedrigere Werte der Suszeptibilität als die normalen Salze ergeben.

P. Pfeiffer<sup>44)</sup> gestaltet die übrigens schon von L. Othar Meyer geäußerte Ansicht, daß dieselben Kräfte, die sich beim Zustandekommen von Molekülverbindungen betätigen, auch den Aufbau der Krystalle bewirken, mit Hilfe der Wernerschen Nebervalenzkräfte weiter aus. Nimmt man Kochsalz als einfachstes Beispiel, so hat man sich vorzustellen, daß dessen Krystalle sich derart aus Molekülverbindungen zusammenfügen, daß von jedem Na- und Cl-Atom 6 Valenzen, und zwar teils Haupt-, teils Nebervalenzen ausgehen. Jedes Na-Atom ist räumlich symmetrisch von 6 Cl-Atomen, und jedes der letzteren von Na-Atomen umgeben. Hierdurch entsteht eine symmetrisch-oktaedrische Gruppierung, welche die Symmetrie der Krystalle zu erklären vermag. Solche Überlegungen lassen sich auch auf andere Krystalle übertragen.

Bezüglich weiterer, die Koordinationstheorie betreffenden Arbeiten sei auf den kürzlich gleichfalls in dieser Zeitschrift erschienenen, zusammenfassenden Bericht über die Chemie der Verbindungen höherer Ordnung im Jahre 1915 von A. Gutbier<sup>45)</sup> verwiesen.

### Benzoltheorie.

Tatsachen über den Einfluß, welchen die Wertigkeitsstufe des Stickstoffs auf die Orientierung von Substituenten hat, buchen E. Votcek und J. Burda<sup>46)</sup>. Sie gelangen zur Ansicht, daß der dreiwertige Stickstoff der Anilide eine eintretende Nitrogruppe nach ortho und para lenkt, daß hingegen beim fünfwertigen Stickstoff, wie z. B. im Anilinsulfat, die Meta-Stellung bevorzugt ist.

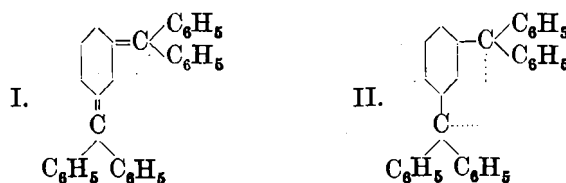
Mehrere Arbeiten haben optische Eigentümlichkeiten der Benzolderivate zum Gegenstand. K. v. Auwers<sup>47)</sup> beschreibt den Einfluß der Ortsisomerie auf die Refraktion und Dispersion aromatischer Aldehyde, Ketone und Säureester. Der Eintritt eines Methyls in die Ortho- oder Meta-Stellung ändert den spektrochemischen Charakter dieser Verbindungen nur wenig; hingegen bewirkt die Einführung in die Para-Stellung ein beträchtliches Anwachsen der Exaltation des Stammkörpers. Methoxyl steigert schon in Ortho- und Meta-Stellung, außerordentlich viel stärker jedoch wieder in Para-Stellung.

J. E. Purvis<sup>48)</sup> veröffentlichte weitere Untersuchungen über das Absorptionsspektrum der Dämpfe und Lösungen von Benzolderivaten, namentlich von Halogen- und Cyanverbindungen und Carbonsäuren. Er findet Unterschiede bei Isomeren und ebenfalls ein besonderes Hervortreten der Para-Stellung. Das Carboxyl verändert

die Hauptschwingungen des Benzolkernes weniger als die Nitrogruppe, wenn es direkt am Ring sitzt; schiebt sich eine ungesättigte Gruppe dazwischen, so wächst sein Einfluß. Sehr genau wurden Dämpfe von Benzolderivaten von R. Witte<sup>49)</sup> und ferner von Christine Strasser<sup>50)</sup> untersucht. Die Absorptionsspektren, deren Struktur bei allen Monoderivaten die gleiche ist, bestehen aus gesetzmäßig angeordneten Längsserien und Querserien von Linien. Jodbenzol, Nitrobenzol und Benzoesäure waren nicht zu selektiver Absorption zu bringen.

Die Spektralabsorption einer größeren Anzahl von Nitranilinen und anderen aromatischen Nitramine wurde von G. T. Morgan<sup>51)</sup> gemeinsam mit H. W. Moss und J. W. Porter untersucht, ohne daß den Verfassern die Auffindung allgemeiner Regeln gelungen wäre. Die Unterschiede einander nahe stehender Stoffe lassen sich nicht durch die gewöhnlichen Formeln ausdrücken; nur so viel sei zu erkennen, daß die Restaffinität des Aminstickstoffs als wesentlicher Faktor hereinspielt. N. Waljaschko und M. Boltina<sup>52)</sup> zeigen an Aldehyden und Nitroverbindungen, daß ebenso wie der Eintritt eines zweiten Auxochroms in das Anilin oder Phenol hauptsächlich nur die Intensität der Absorptionsspektren ändert, auch der Eintritt eines zweiten Chromophors, d. h. einer zweiten Aldehyd- oder Nitrogruppe, fast nur die Intensität beeinflusst. Wird hingegen zur Aldehyd- oder Nitrogruppe ein starkes Auxochrom hinzugesellt, so ändert sich der Absorptionstypus. Sie legen ferner dar, daß Gruppen, welche Wasserstoffatome des Methyls im Tuolol ersetzen und die Affinität des Methankohlenstoffs stark beanspruchen, das Absorptionsspektrum des Toluols dem des Benzaldehyds ähnlich machen. Umgekehrt nähern Gruppen, welche die Affinität des Methankohlenstoffs wenig beanspruchen, das Absorptionsspektrum dem Phenoltypus.

Zur Frage nach der Konstitution des Benzols äußert sich G. Reddelien<sup>53)</sup>, indem er die Vorzüge der Thieleschen Formel darlegt. In diesem Zusammenhang ist auch die Frage nach der Existenz von Meta-Chinoiden zu berühren. O. Stark<sup>54)</sup> hatte vor einigen Jahren gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern aus Tetraphenyl-m-xylylendichlorid durch Reduktion mit Metall einen Kohlenwasserstoff gewonnen, dem er folgende Konstitution eines Meta-Chinoids zuschrieb (I):



W. Schlenk und M. Brauns<sup>55)</sup> kommen nun auf Grund eigener Untersuchungen zu der Auffassung, daß der Stoff sich jedoch ganz dem Triphenylmethyl an die Seite stellt, also dreiwertigen Kohlenstoff enthält und nicht chinoid konstituiert ist (II). Damit wird aufs neue die Existenz von Meta-Chinoiden unwahrscheinlich gemacht. Auch E. Bamberger<sup>56)</sup> beschreibt diesbezügliche Versuche, die negativ ausfielen.

Besonders wichtig für die Benzoltheorien sind die Untersuchungen über solche aromatische Verbindungen, welche, wie z. B. das Triphenylmethyl, Elemente in abnormen Valenzstufen beherbergen. Bedeutsame Ergebnisse hat H. Wieland<sup>57)</sup> in Fortsetzung seiner Arbeiten über den zwei-

<sup>49)</sup> Z. wiss. Photogr. **14**, 347 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 223.

<sup>50)</sup> Z. wiss. Photogr. **14**, 281 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1159.

<sup>51)</sup> J. Chem. Soc. **107**, 1296 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1181.

<sup>52)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1741, 1780, 1788, 1822 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 275, 397, 463.

<sup>53)</sup> J. prakt. Chem. [2] **91**, 213 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 831.

<sup>54)</sup> Ber. **46**, 659, 2252, 2542 [1913]; **47**, 125 [1914]; Chem. Zentralbl. **1913**, I, 1342; II, 1139, 1863; **1914**, I, 774.

<sup>55)</sup> Ber. **48**, 661, 716 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1118, 1121.

<sup>56)</sup> Ber. **48**, 1354 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 821.

<sup>57)</sup> Ber. **48**, 1078 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 322.

<sup>43)</sup> Z. f. Elektrochem. **21**, 499 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 43.

<sup>44)</sup> Z. anorg. Chem. **92**, 376 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 579.

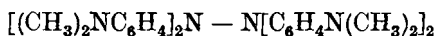
<sup>45)</sup> Angew. Chem. **29**, I, 161 [1916].

<sup>46)</sup> Ber. **48**, 1002 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 269.

<sup>47)</sup> Liebigs Ann. **408**, 212 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 936.

<sup>48)</sup> J. Chem. Soc. **107**, 496, 660, 966 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 268, 330, 788.

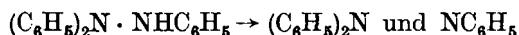
wertigen Stickstoff zutage gefördert. Nach mancherlei Mißerfolgen, basische Gruppen in das Tetraphenylhydrazin einzuführen, ist es ihm schließlich geglückt, das Tetra-[p-dimethylamino-]tetraphenylhydrazin:



in reinem Zustande zu gewinnen. Die Substanz ist in festem Zustande farblos, wird aber von Äther, Aceton, Benzol und anderen Lösungsmitteln mit intensiv gelber Farbe gelöst. Die Lösungen enthalten das durch Dissoziation entstandene freie Radikal Bi-(dimethylamino-)diphenylstickstoff:

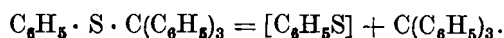


Durch Molekulargewichtsbestimmungen wurde bewiesen, daß in Benzol das neue Hydrazin zu etwa 10% und in Nitrobenzol zu etwa 21% dissoziiert ist; die Dissoziation übertrifft also jene des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl um das 3- bis 6fache. Das Vorhandensein des freien Radikals in den Lösungen verrät sich auch chemisch; Stickoxyd addiert sich augenblicklich zu Tetramethyldiaminodiphenylnitrosamin  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{N} \cdot \text{NO}$ ; Triphenylmethyl liefert das basische Additionsprodukt  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{N}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Gemeinsam mit A. Reverdy hat Wieland<sup>58)</sup> auch die Existenz eines Radikals mit einwertigem Stickstoff wahrscheinlich gemacht. Kocht man eine Xylollösung von Triphenylhydrazin, so ändert sich die Substanz unter intensiver Braunfärbung völlig um und geht in der Hauptsache in Diphenylamin und Azobenzol über. Die Bildung dieser beiden Stoffe ist auf die Dissoziation des Hydrazins:



zurückzuführen, und sonach tritt das Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  mit einwertigem Stickstoff als Zwischenprodukt auf. Die momentane Polymerisation dieses Radikals liefert das Azobenzol.

Ähnlichen Verhältnissen, wie sie beim Triphenylmethyl obwalten, begegnet H. Lecher<sup>59)</sup> auch bei gewissen Schwefelverbindungen. Wie das Hexaphenyläthan sich in das freie Radikal  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  zu spalten vermag, so kann sich das Diphenylsulfid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in das einwertigen Schwefel enthaltende Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$  dissoziieren. Dies gibt sich durch das Auftreten von gelber Farbe beim Lösen oder Schmelzen des an und für sich farblosen Disulfids, ferner durch die Vertiefung der Farbe beim Erhitzen kund. Ganz analog verhält sich das p-Dimethylanilinodisulfid,  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , das zwar schon ohnehin gelb ist, aber seine Farbe unter den gleichen Bedingungen ebenfalls wesentlich vertieft. Die Auflockerung der Schwefel-Schwefelbindung verrät sich auch chemisch. Die genannten Sulfide setzen sich unter Lösung dieser Bindung mit Metallen zu Mercaptiden und mit Hexaphenyläthan zu Aryl-triphenylmethyl-thioäthern um. Die letzteren dissoziieren sich bei etwa 200° unter Rückbildung von Triphenylmethyl:

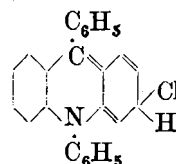


Im Anschluß an diese Untersuchungen kommt der Verfasser zu der Anschauung, daß das Auflockern einer Valenzchromophor wirke, und prüft dieselbe am Thiophenolquecksilber  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$ , welches bei Zimmertemperatur farblos ist und in der Hitze grüngelb bis gelb wird. Hierbei findet in der Tat eine Lockerung der Quecksilber-Schwefelbindung statt, denn bei der Destillation unter vermindertem Druck geht es in Phenyldisulfid über.

### Halochromie.

L. H. Cone<sup>60)</sup> betont die große Analogie, die zwischen den Salzen des Diphenylacridols und denen des Triphenylcarbinols besteht und sich auch auf die Herstell-

barkeit freier, mit Sauerstoff in Peroxyde übergehende Radikale erstreckt. Er nimmt für die freien Radikale ein in Lösungen auftretendes kompliziertes Gleichgewicht zwischen insgesamt vier Formen an, von welchen zwei monomolekular mit dreiwertigem Kohlenstoff und zwei bimolekular seien. Die Salze des Diphenylacridols und anderer am Stickstoff substituierter Acridole sollen nach dem Schema:



konstituiert sein.

Einen wichtigen und bedeutungsvollen Fortschritt erbringt die Ausdehnung der Versuche von der Benzol- auf die Thiophenreihe. A. Tschitschibabin und N. Gawrilow<sup>61)</sup> stellen das dem Triphenylcarbinol analoge Tri- $\alpha$ -thienylcarbinol,  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3\text{OH}$ , her. Die Substanz birgt an Stelle der Benzolkerne drei Thiophenringe und ist trotz dieses großen Unterschiedes dennoch dem Triphenylcarbinol überaus ähnlich. Zwar ist sie sehr viel zersetzlicher, aber die Fähigkeit zur Salzbildung tritt deutlich hervor. Die Lösungen in Säuren sind intensiv orangebraun, und nach der Hydrolyse zu urteilen, steht die Base dem Fuchsin nahe. Auch W. Schlenk und R. Ochs<sup>62)</sup> haben das Tri- $\alpha$ -thienylcarbonyl dargestellt und überdies dessen Perchlorat in reinem Zustande gewonnen. Dieses Perchlorat ist dem des Triphenylcarbinols in jeder Beziehung schlagend ähnlich; es besitzt in Lösung als charakteristisches Absorptionsspektrum dasselbe breite Band und zeigt in Tetrachloräthan in gleicher Weise elektrische Leitfähigkeit. Diese in den wichtigsten Punkten geradezu vollkommene Analogie wird durch die Annahme einer chinoiden Konstitution der Triphenylmethylsalze nicht erklärt und macht diese Annahme überflüssig und hinfällig.

Nicht minder bedeutungsvoll sind die Untersuchungen und Anschauungen von W. Ismailski<sup>63)</sup>, der in die zuerst von H. Kauffmann und später auch von K. Gebhard eröffneten Bahnen einlenkt und die Mängel der Chinon- und der Carboniumtheorie halochromer Salze treffend bloßlegt. Er entwickelt seine Anschauungen auf der Unterlage der Teilbarkeit der Valenz und führt eine Reihe neuer Begriffe ein. Das farbig gewordene Radikal befindet sich im „Chromozustand“ und heißt „Chromoniumradikal“; seine gegen ein Säureion sich betätigende Valenz erhält die Bezeichnung „Chromoniumvalenz“. Ist das farbige Radikal nicht basisch, sondern sauer, wie etwa im Benzaurin, in den Violursäuren und Nitrophenolen, so befindet es sich im „Chromacizustand“ und ist als „Chromaciradikal“ zu benennen. In beiden Zuständen sind die Ionen nicht an ein bestimmtes Atom, sondern an mehrere Atome des farbigen Radikals gebunden. Der Begriff der Halochromie ist in folgende zu unterteilen: „Kathalochromie“, falls der Farbträger ein Kation; „Anhalochromie“, falls der Farbträger ein Anion. Der Verfasser kommt durch den Vergleich von Absorptionsspektren zu dem wichtigen Ergebnisse, daß zwischen den sog. chinoiden und benzoiden Körpern eine Reihe von Übergangstypen existiere. Wo man seither eine Umlagerung aus dem benzoiden in den chinoiden Zustand annahm, etwa bei der Acylierung des Auramins oder bei der Salzbildung des p-Dimethylaminobenzalanilins, handelt es sich also in Wirklichkeit nur um eine Verstärkung des Chromozustandes. Die vom Verfasser gebrauchten Formelbilder sind, abgesehen von der etwas abweichenden graphischen Ausdrucksweise, in den wesentlichen Punkten identisch mit den von H. Kauffmann<sup>64)</sup> entwickelten.

(Schluß folgt.)

<sup>61)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1614 [1914]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 78.

<sup>62)</sup> Ber. **48**, 676 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1120.

<sup>63)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 63 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 704.

<sup>64)</sup> Angew. Chem. **25**, 76 [1912]; Ber. **45**, 781 [1912]; **46**, 380b [1913]; Chem. Zentralbl. **1912**, I, 1461; **1914**, I, 253.

<sup>58)</sup> Ber. **48**, 1112 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 398.

<sup>59)</sup> Ber. **48**, 524, 1425 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1371; II, 949.

<sup>60)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 2101 [1914]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 791.



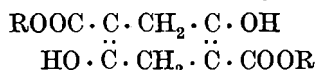
## Die Valenzforschung im Jahre 1915.

Von HUGO KAUFFMANN.

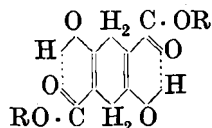
## Chromoisomerie. (Schluß von S. 301).

Da die Ansichten über die Chromoisomerie noch sehr geteilt sind, so erfolge die Aufzählung der einschlägigen Arbeiten ohne Rücksicht darauf, ob die von den betreffenden Verfassern für chromoisomer gehaltenen Substanzen tatsächlich isomer, oder ob sie nur polymorph oder sonst irgendwie verschieden sind.

Eine gewisse Klärung hat die für die Valenzlehre wichtige, viel umstrittene Frage nach der Konstitution des Succinylobernsteinsäureesters erfahren. A. Hantzsch<sup>65)</sup> ist von der von ihm in früheren Jahren vertretenen Anschauung, daß die Substanz ein Dicarbonsäureesters des p-Diketoexamethylens sei, abgekommen und schließt sich nun auf Grund optischer und chemischer Untersuchungen der Bayerschen Auffassung an. Hier- nach ist die Substanz der  $\Delta$ -1,4-Dihydrodioxytetraphthal- säureester:



also ein Dienol, und zwar ein starreres, denn im Gegensatz zum Acetessigester verrät es in keinem Lösungsmittel Neigung, in die Ketoform überzugehen. Um dieser Starrheit graphischen Ausdruck zu verleihen, erweitert der Verfasser die Konstitutionsformel zu folgender Nebenvalenzformel:



Gegenteilige Angaben machen H. D. Gibbs und H. C. Brill<sup>66)</sup>, welche den Succinylobernsteinsäureäthylester noch in einer zweiten gelben Form isoliert haben wollen, die die reine Ketoform sei. Wichtige Tatsachen sind über das sog. Imine des Succinylobernsteinsäureesters zutage gefördert worden. H. Liebermann<sup>67)</sup> hatte beobachtet, daß außer Ammoniak auch aliphatische und aromatische primäre Amine mit dem Succinylobernsteinsäurerester sehr leicht zu solchen Iminen zusammen- treten, und dabei entdeckt, daß neben den farbigen, fluores- cierenden Produkten, welche den schon lange bekannten Ver- tretern entsprechen, noch farblose nicht oder kaum fluores- cierende Isomere existieren. H. Kauffmann<sup>68)</sup> hat sich daraufhin mit den farblosen Formen näher befaßt und festgestellt, daß nur sie als die wahren Reaktionsprodukte zu gelten haben, und daß die farbigen Formen mit ihnen identisch, aber noch unrein und durch fluoreszierende Oxy- dationsprodukte angefärbt sind. Danach sind die sog. Imine aus der Reihe der farbigen Derivate des Succinylo- bernsteinsäureesters zu streichen.

Über chromoisomere Salze von acetessig- esterähnlichen Phenol- und Enolderiva- ten berichtet A. Hantzsch<sup>69)</sup> unter Anführung eines sehr umfangreichen Tatsachenmaterials. Er baut seine früher aufgestellte Umlagerungstheorie weiter aus und nimmt zur Erklärung der verschiedenfarbigen Alkali- und Erdalkali- salze der genannten Phenole und Enole an, daß es sich bei ihnen um folgende zwei chromoisomere Komplexe handle:



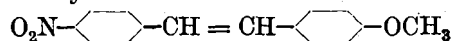
welche zugleich im Verhältnis der Valenzisomerie zueinan- der stehen. Die erste Formulierung würde die schwächer farbigen Phenolsalze und die zweite die stärker absorbieren- den Enolsalze darstellen. Da bisweilen die behandelte Chromoisomerie nicht durch Isolierung zweier verschieden- farbigen Formen eines und desselben Salzes direkt nachweis-

bar ist, gibt der Verfasser vier Regeln zum indirekten Nach- weis. In einer weiteren Arbeit wendet Hantzsch<sup>70)</sup> die entwickelten Anschauungen auf den Dioxytetraphthalsäure- ester und dessen Dichloride an und faßt seine an Hand zahlreicher Spektrogramme durchgeführten Betrachtungen dahin zusammen, daß diese Substanzen in farblosen echten Phenolformen und in gelben Pseudo- oder Enolformen be- stehen, und daß die Stabilität der beiden Isomeren schon durch geringe strukturelle Veränderungen sehr stark beeinflusst wird. Ferner untersucht Hantzsch<sup>71)</sup> die Keto-Enol- gleichgewichte der Oxalessigester und Oxalessigsäure und findet, daß sie qualitativ ganz in derselben Richtung und Reihenfolge wie die des Acetessigesters dem Einfluß der Medien unterliegen; nur scheint die Lage der Gleichgewichte nach der optischen Methode eine wesentlich andere als nach der chemischen Methode zu sein.

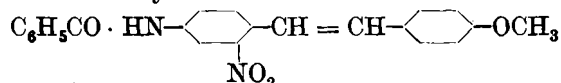
Nach H. Pauly<sup>72)</sup> läßt sich die von Hantzsch ver- fochtene Umlagerungstheorie auf die Salze von aroma- tischen Oxyaldehyden nicht anwenden, was aber von letz- terem<sup>73)</sup> bestritten wird. In der sich entspin- nenden Pole- mik legt Pauly<sup>74)</sup> besonderen Nachdruck auf den Unter- schied im Krystallwassergehalt der für chromoisomer ge- haltenen Salze, und darauf, daß auch bei m-Oxybenzalde- hyden farbige Salze möglich sind. Er versucht im Rahmen der Elektronentheorie eine neue Erklärung, deren valenz- chemische Unterlage indessen, wie hier eingeflochten sei, von H. Kauffmann<sup>75)</sup> schon vor einigen Jahren aus- gesprochen wurde.

J. Lifschitz und F. W. Jenner<sup>76)</sup> haben aus p-Nitrobenzylcyanid rote und grüne Al- kalisalze erhalten, die in festem Zustande und in Lö- sung langsam ineinander umwandelbar und in einem und dem- selben Medium mit verschiedener Farbe löslich sind. Sie betrachten daher diese Salze als Chromoisomere. Aus dem Natriumsalz gewinnen sie einen grünen Monomethylester, der sich in organischen Medien mit prächtig grüner Farbe löst. Solche Chromoester des p-Nitrobenzylcyanids sind die ersten wirklich stabilen, einige Zeit haltbaren aci-Nitro- ester aus aromatischem Nitrokörper. Gemeinsam mit E. Rosenbohm mißt Lifschitz<sup>77)</sup> die magnetische Suszeptibilität chromoisomerer Stoffe. Sie weisen für die verschiedenfarbigen Dimethylviolurate, für deren Chromo- isomerie sie ganz verschiedenartige Nebenvalenzverteilung annehmen, auf diesem Wege nach, daß die blauen, grünen und roten Salze sich magnetisch ganz ungleich verhalten. Analoges gilt für die Diphenylthioviolurate. Besitzen hin- gegen die Chromoisomeren ähnliche innerkomplexe Struktur, so sind die Unterschiede der magnetischen Suszeptibilität verhältnismäßig klein. Die oben beschriebenen roten und grünen Natriumsalze aus p-Nitrobenzylcyanid, deren Struk- turen einander sehr weitgehend ähnlich sind, zeigen daher völlig gleiches magnetisches Verhalten.

Zahlreiche Beispiele von Farbandiomorphis- mus sind von P. Pfeiffer<sup>78)</sup> bei Stilbenderivaten beob- achtet worden. Stilbene, die an dem einen Ring ein Methoxyl, an dem anderen eine Nitrogruppe tragen, treten häufig in zwei Formen auf, von welchen die eine zumeist orange, die andere gelb ist. Ein einfaches Beispiel bietet sich im 4-Nitro-4'-methoxystilben:



dar; ein anderes, bei dem sich die Stabilitätsverhältnisse näher verfolgen lassen, ist das Benzoylderivat des 2-Nitro- 4-amino-4'-methoxystilbens:



<sup>70)</sup> Ber. 48, 797 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 136.

<sup>71)</sup> Ber. 48, 1407 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 942.

<sup>72)</sup> Ber. 48, 934 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 224.

<sup>73)</sup> Ber. 48, 1332 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 788.

<sup>74)</sup> Ber. 48, 2010 [1915]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 13.

<sup>75)</sup> „Die Valenzlehre“, Stuttgart 1911. Seite 513 und 520.

<sup>76)</sup> Ber. 48, 1730 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1132.

<sup>77)</sup> Z. f. Elektrochem. 21, 499 [1915]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 43.

<sup>78)</sup> Unter experimenteller Mitarbeit von S. Braude, J. Klé- ber, G. Marcon und P. Wittkop. Ber. 48, 1777 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1242.

<sup>65)</sup> Ber. 48, 772 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 129.

<sup>66)</sup> Philipp. J. 10, A, 51 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 392.

<sup>67)</sup> Liebigs Ann. 404, 272 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, I, 2042.

<sup>68)</sup> Ber. 48, 1267 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 404.

<sup>69)</sup> Ber. 48, 785 [1915]; Chem. Zentralbl. 1915, II, 131.

Die orange Form ist oberhalb 100°, die gelbe bei gewöhnlicher Temperatur beständig; die letztere hat keinen besonderen Schmelzpunkt, sondern wandelt sich beim Erhitzen in erstere um und schmilzt dann wie diese. Die Lösungen der verschiedenfarbigen Formen sind bei allen diesen Stilbenderivaten identisch, aber je nach der Natur des Lösungsmittels von verschiedener Farbe. In manchen Fällen gelingt es, Additionsprodukte aus Lösungsmittel und Stilbenderivat zu isolieren, wodurch ein Zusammenhang zwischen den Lösungsfarbenvariationen und den verschiedenfarbigen Formen geschaffen wird. Diese Beziehungen, die sich in zwei Fällen aufdecken ließen, sind jedoch eigenartiger Natur, denn zu den gelben Molekülverbindungen gehören die orangen, zu den orange Molekülverbindungen aber die gelben Formen der freien Stilbene. Das Auftreten der verschiedenen Farben erklärt der Verfasser nach seiner Halochromietheorie durch die Annahme, daß Lösungsmittelmoleküle koordinativ, also durch Nebervalenzen an die Nitrogruppe, wahrscheinlich an deren Sauerstoffatome gebunden sind. Die verschiedenfarbigen freien Stilbene stellen keine Fälle von Isomerie dar, sondern sind auf Polymorphie zurückzuführen. Ausgehend von seiner Auffassung der Krystalle als hochmolekulare Molekülverbindungen deutet der Verfasser die orange Form durch die Vorstellung, daß jedesmal die NO<sub>2</sub>-Gruppe eines Stilbenmoleküls an ein ungesättigtes C-Atom eines zweiten Moleküls koordinativ gebunden sei. Bei den gelben Formen erfolge die Verknüpfung der einzelnen Moleküle statt nach den Regeln der Halochromieverbindungen nach Art lockerer Polymerisationen, indem sich gleiche Gruppen der einzelnen Moleküle mehr oder weniger vollständig gegenseitig absättigen.

#### Theorien zur Erklärung der Valenz.

E. C. C. B a l y hat unter Anlehnung an andere Forscher schon vor einigen Jahren eine eigenartige Valenztheorie entwickelt und sie, allerdings nicht immer unter glücklicher Wahrung chemischer Erfahrungen, vielseitig angewandt. Wie viele andere Theorien nimmt auch die seinige an, daß der Aufbau des Moleküls durch Kraftfelder elektromagnetischer Natur bewerkstelligt werde; worin sie aber einzigartig dasteht, ist die Ansicht, daß die Auflockerung der Kraftfelder stufenweise erfolge. Der Übergang von der einen zu der anderen Stufe, die in größerer Anzahl auftreten können, werde durch Lösungsmittel und ebenso durch Licht ermöglicht, und so kommt B a l y zu einem Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Lichtabsorption und Fluoreszenz und glaubt sogar an eine Bedeutung seiner Theorie für die Quantenhypothese. Auch im Berichtsjahre hat er eine stattliche Anzahl von Beiträgen zu seiner Theorie veröffentlicht<sup>79)</sup>, ohne auf Einwände tiefer einzugehen. Drückt allein schon die Annahme stufenweiser, also sprunghafter Kraftfeldöffnung den Vorstellungen den Stempel höchster Unwahrscheinlichkeit auf, so wird der Theorie jetzt vollends ganz der Boden entzogen durch den von A. H a n t z s c h<sup>80)</sup> erbrachten Nachweis, daß sie sich auf fehlerhafter experimenteller Unterlage gründet, daß nämlich B a l y für seine optischen Untersuchungen schlecht gereinigte Substanzen verwendet, die bei völliger Reinigung andere und zwar normale Resultate liefern.

Die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung hat im verflossenen Jahre kaum Fortschritte gemacht, da unser Vorstellungsvermögen sowohl beim Elektron wie beim Atom selbst immer noch gar zuviel freien Spielraum läßt. K. G. F a l k und J. M. N e l s o n<sup>81)</sup> dehnen ihre diesbezüglichen früheren Betrachtungen auf die W e r n e r s c h e Koordinationstheorie und auf die Theorie der elektrolytischen Dissoziation aus. H. S h i p l e y F r y<sup>82)</sup> spinnt seine Spekula-

tionen über die Elektronenwirkung bei Substitutionsprozessen am Benzolring weiter und läßt sich in Hypothesen über freie Radikale ein. Mit Recht betont R. F. B r u n e l<sup>83)</sup>, daß derartige Auslegungen gerade in den einfachsten Fällen wenig überzeugend und infolge ihrer Unbestimmtheit einer experimentellen Prüfung unzugänglich sind, und daß insbesondere die geforderte Elektroisomerie bislang nicht nachweisbar ist. N. P. M c C l e l a n d<sup>84)</sup> entwickelt, ausgehend von der Voraussetzung, daß jedem einzelnen Absorptionsband ein einzelnes elastisch schwingendes Elektron entspricht, eine Theorie der gegenseitigen Induktion und Beeinflussung der Valenzelektronen. Er nimmt in Ketonen und Äthylenderivaten zwei, in Diketonen, Diolefinen und ungesättigten Ketonen vier und im Benzolring sechs Schwingungszentren an. Er konstruiert sich ein Atommodell, das er auch auf andere chemische Erfahrungen anwendet.

Über die Quantentheorie ist, soweit sie von seiten der Valenzlehre Berücksichtigung erfordert, wenig zu berichten. A. H e y d w e i l l e r<sup>85)</sup> berechnet mit ihrer Hilfe aus der Neutralisationswärme die Abnahme der Eigenschwingungszahl des Valenzelektrons bei der Umwandlung eines Wassermoleküls in ein Hydroxylon. K. F. H e r z f e l d<sup>86)</sup> behandelt die Elektronentheorie des metallischen Zustandes und findet einen Zusammenhang zwischen Zersetzungsspannung und Elektronenzahl im Metall. Diese Zahl ist wahrscheinlich nur gering, und bei mehrwertigen Metallen geht die Abspaltung von Elektronen im wesentlichen nicht über die des ersten hinaus. [A. 83.]

## Über die Bestimmung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff nach Caro.

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Kempen.)

Von G. H A G E R und J. K E R N.

Eingeg. 7./6. 1916.

Die Bestimmung des Cyanamids und des Dicyandiamids im Kalkstickstoff erfolgt nach der C a r o s c h e n<sup>1)</sup> Methode. Wir haben nun in letzter Zeit eine größere Anzahl von Kalkstickstoffanalysen nach dieser Methode ausgeführt. Unerwarteter Weise stellten sich hier und da Differenzen in den erhaltenen Analysenresultaten heraus, welche die übliche Fehlergrenze überschritten, und für die wir eine Erklärung nicht fanden. Die Abweichungen waren bei den Kalkstickstoffproben am größten, welche sich durch einen höheren Dicyandiamidgehalt auszeichneten. Wir mußten deshalb aus unseren Beobachtungen schließen, daß dieser genannten Methode Fehlerquellen anhaften.

Auch von anderer Seite sind bereits diesbezügliche Beobachtungen gemacht worden.

So nimmt S i e g m u n d H a l s<sup>2)</sup> an, daß bei der Fällung von Cyanamid Dicyandiamid in geringer Menge mitgerissen wird, und daß die Fällung dieser Stoffe unvollständig vor sich geht. Diese beiden Fehlerquellen wirken in der Richtung niedriger Ergebnisse bei der Bestimmung des Dicyandiamidstickstoffs. Er führt daher die Trennung der genannten Körper mit Äther aus. Die erhaltenen Ergebnisse fielen um ein nicht Unerhebliches höher aus als die mit Silbersalz und Kalilauge. Es soll dahin gestellt bleiben, ob diese Arbeitsweise frei von Fehlern ist. Vor kurzem berichteten ebenfalls L i e c h t i<sup>3)</sup> und T r u n i n g e r, daß nach ihren Untersuchungen die Ergebnisse der Dicyandiamidbestimmung zu niedrig ausfallen, weil das zur Vertreibung des Ammoniaks notwendige längere Erhitzen mit Kalilauge Dicyandiamidverluste verursacht.

<sup>83)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 709, 2368 [1915]; Z. phys. Chem. **90**, 458 [1916]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1359; **1916**, I, 126, 355.

<sup>84)</sup> Philos. Magazine [6] **29**, 192; **30**, 665 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 343; **1916**, I, 205.

<sup>85)</sup> Ann. d. Phys. [4] **48**, 681 [1915]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 453.

<sup>86)</sup> Physik. Z. **10**, 354 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 1231.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. **23**, II, 2405 [1910].

<sup>2)</sup> Mitteilg. d. D. L. G. **1915**, 573.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. **40**, 365 [1916]; Angew. Chem. **29**, II, 313 [1916].

<sup>79)</sup> Philos. Magazine [6] **29**, 223; **30**, 510 [1915]; J. Soc. Chem. Ind. **34**, 393 [1915]; J. Am. Chem. Soc. **37**, 979 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 822; II, 173, 382, 1278; E. C. C. B a l y und F. G. T r y h o r n, J. Chem. Soc. **107**, 1058, 1121 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 884, 938; E. C. C. B a l y und R. E. V. H a m p s o n, J. Chem. Soc. **107**, 260 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1060.

<sup>80)</sup> Ber. **48**, 1327 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 782.

<sup>81)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 274, 1732 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1192; II, 818.

<sup>82)</sup> J. Am. Chem. Soc. **37**, 855 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, I, 1359.