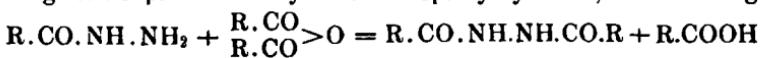


Sehr geeignet zur Darstellung secundärer symmetrischer Säurehydrazide ist die Einwirkung von Säureanhydriden auf die primären Säurehydrazide bei höherer Temperatur; so hat Hille¹⁾ durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Propionylhydrazid, der Gleichung



entsprechend, Dipropionylhydrazid in etwa 70-prozentiger Ausbeute, Hr. Zinsser durch Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf Butyrylhydrazid Dibutrylhydrazid in derselben Ausbeute erhalten.

Falls grössere Mengen der Anhydride zur Verfügung stehen, hat die Methode der Einwirkung von Säureanhydriden auf Hydrazinhydrat den Vorzug grösserer Einfachheit. Symmetrisches Di-*N*-Butyrylhydrazid schmilzt bei 167° (Autenrieth und Spiess 162—163°) und siedet bei 214° unter 24 mm Druck. Dasselbe ist, wie auch Diisovalerianylhydrazid in wasserfreiem Aether nur schwer löslich.

Dibenzoylhydrazid wird am besten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung von Hydrazinsulfat und Kalihydrat²⁾ (auch Natronhydrat) dargestellt. Schmp. 238° (Autenrieth und Spiess 233°).

Ueber weitere, secundäre, symmetrische Säurehydrazide (als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Furodiazol- und Thiodiazol-Abkömmlingen) wird demnächst im Zusammenhang berichtet werden.

Heidelberg. Chem. Laboratorium der Universität. 6. März 1901.

108. Hugo Kauffmann:
Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[2. Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. März 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

1. In der ersten Mittheilung³⁾ habe ich die Gründe und That-sachen dargelegt, die mich dazu geführt haben, die Benzolderivate je nach den Eigenschaften und dem Verhalten des ihnen allen gemein-schaftlichen Ringsystems, oder, besser ausgedrückt, je nach dem Zu-stande dieses Ringsystems in Gruppen einzutheilen. Von diesen Zuständen konnte einer näher untersucht und charakterisiert werden. Er wurde X-Zustand genannt und war dadurch gekennzeichnet, dass er den Benzolderivaten die Fähigkeit verleiht, in dampfförmigem Aggregatzustande Tesla-Schwingungen zu absorbiren und in violettes Licht umzuwandeln. Es wurde dann an zahlreichen Beispielen fest-

¹⁾ Siehe Note 4 auf S. 681.

²⁾ Centralbl. 1899, I, 1240.

³⁾ Diese Berichte 33, 1725 [1900].

gestellt, dass der X-Zustand in einer sehr nahen Beziehung steht zu gewissen chemischen Verwandtschaftskräften. Ganz ungezwungen ergab sich der Satz, dass sich das Ringsystem derjenigen Stoffe am meisten und am ausgeprägtesten im X-Zustande befindet, welche die grösste Neigung zum Uebergang in Chinone oder chinoïde Stoffe aufweisen.

Versuche, den X-Zustand, der wie früher gezeigt, als ein Zustand anomalen elektrischen Verhaltens anzusehen ist, mit weiteren, seien es chemische, seien es physikalische Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen, sind von sehr gutem Erfolge begleitet gewesen. Dafür zeugen einmal die noch in der ersten Mittheilung entwickelten Beziehungen zur Farbstoffchemie, dann aber insbesondere die heute darzulegenden, physikalisch-chemischen Gesetzmässigkeiten. Aus den Untersuchungen von W. H. Perkin sen.¹⁾ über die magnetische Molekularrotation aromatischer Substanzen scheint nämlich mit grosser Sicherheit hervorzugehen, dass im X-Zustande nicht nur elektrische, sondern auch magnetische Anomalien herrschen. Alle diejenigen aromatischen Stoffe, deren Benzolring sich im X-Zustande befindet, besitzen viel zu grosse Werthe der magnetischen Molekularrotation. Der Zusammenhang ist unverkennbar und tritt so deutlich zu Tage, dass an ihm kaum noch gezweifelt werden kann. Die zwischen beobachteter und erwarteter Rotation bestehenden Unterschiede sind gerade bei solchen Substanzen auffallend gross, die sehr schön leuchtende Dämpfe liefern.

Die magnetische Drehung des polarisierten Lichtes bei Benzolabkömmlingen.

2. Definition der magneto-optischen Anomalie A. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei aliphatischen Verbindungen die magnetische Molekularrotation bis zu einem gewissen Grade als eine additive Eigenschaft betrachtet werden kann. Ist man von der Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Rotationen und den aus constant gesetzten Atomrotationen berechneten häufig auch nicht ganz vollständig befriedigt, so wird man doch, solange man sich mit nur annähernd richtigen Werthen begnügt, die Zulässigkeit des additiven Rechenverfahrens eingestehen müssen. Die Differenzen bewegen sich in der Regel nur zwischen einigen wenigen Procenten.

Ganz anders verhalten sich die Verbindungen der aromatischen Reihe. Hier können Abweichungen bis gegen 100 pCt. auftreten. Welche Constitutionsformel man auch dem Benzol zu Grunde legt, die mit abwechselnden doppelten und einfachen oder die mit centralen Bindungen, stets stösst man auf viel zu grosse Differenzen. Für Di-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 69, 1025 [1896]; Zeitschr. f. physikal. Chem. 21, 451 und 561.

methylanilin z. B. berechnet sich nach der ersten Formel die Rotation zu 12.491 Einheiten, nach der zweiten zu 7.631, während Perkin 22.888 gefunden hat.

Beim Benzol selbst tritt schon eine beträchtliche Abweichung auf; doch ist diese im Vergleich mit der beim Dimethylanilin oder bei anderen Aminen sich ergebenden immerhin noch klein.

Im Folgenden werde ich nicht mit der absoluten Anomalie, d. h. mit der Differenz zwischen beobachteter und berechneter Rotation eines Benzolderivates rechnen, sondern mit einer relativen. Unter der Anomalie A eines Benzolderivates sei diejenige Zahl verstanden, welche man erhält, wenn von der absoluten Anomalie dieser Verbindung die des Benzols abgezogen wird. Die Zahl A giebt also an, um wie viel ein Benzolderivat anomaler ist als das Benzol selbst. Durch diese Definition erreicht man den Vortheil, dass man sich, wenn auch nicht für alle, so doch für eine grosse Anzahl der aromatischen Verbindungen von jeglichen Speculationen über die Constitution des Benzolringes frei machen kann. Für das Benzol selbst ist natürlich A = 0.

Der Uebersichtlichkeit halber sind die zu besprechenden Substanzen in Gruppen gesondert. In der ersten Gruppe sind nur Derivate mit einfachen Benzolringen, in der zweiten solche mit Naphtalingeringen zusammengestellt. Aus Gründen der Zweckmässigkeit benütze ich für die zweite Gruppe an Stelle von A die anders zu definirende Anomalie A'. Mit A' sei diejenige Zahl bezeichnet, welche angibt, um wie viel ein Naphtalinderivat anomaler ist als das Naphtalin selbst.

Ebenso wie A ist auch A' eine Zahl, die unabhängig ist von jeglicher Anschauung über die Constitutionsverhältnisse des Ring-systems des Naphtalins. Erst dann müssen diese Anschauungen berücksichtigt werden, wenn A' mit A verglichen oder auf dasselbe zurückgeführt werden soll.

3. Berechnung der Anomalie A. Zu dieser Berechnung dienen die auch von Perkin benützten Atomrotationen¹⁾:

Kohlenstoff	0.515
Wasserstoff	0.254
Sauerstoff, alkoholisch	0.194
Carbonylgruppe	0.776
{ in Aldehyden	
{ in Ketonen	0.850
Carboxylgruppe	1.160
Cyangruppe	1.028
Stickstoff, in Aminen	0.717
Nitrogruppe	0.483
Chlor	1.733
Brom	3.562
Phenylgruppe	11.030

¹⁾ Die Zahlen sind den Abhandlungen Journ. chem. Soc. 69, 1025 [1896] und 55, 753 [1889] entnommen.

Für die Phenylgruppe habe ich den um die Atomrotation des Wasserstoffs verminderter Werth der Molekularrotation des Benzols genommen.

An Hand einiger Beispiele sei die Art und Weise der Berechnung von A vorgeführt. Um bessere Anschaulichkeit zu erzielen, mögen die hierzu dienenden Formeln nicht gleich in Zahlen, sondern zunächst in Buchstaben entwickelt werden. Die Molekularrotation der Phenylgruppe, eine wichtige und fortwährend wiederkehrende Zahl sei durch P, die Atomrotation der verschiedenen Elemente durch ihre chemischen Symbole ausgedrückt.

Die A-Werthe für irgend ein Homologes $C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1}$ des Benzols werden folgendermaassen leicht gefunden. Wäre das Homologe ebenso anomal wie das Benzol, so würde sich seine Molekularrotation berechnen zu:

$$P + nC + (2n + 1)H.$$

Durch das Experiment habe sich der Wert R ergeben; dann stellt offenbar die Differenz zwischen R und der angeschriebenen Summe die gesuchte Anomalie A vor; somit:

$$A = R - P - nC - (2n + 1)H.$$

Für Toluol z. B. ist $n = 1$, also:

$$\begin{aligned} A &= R - P - C - 3H \\ &= 12.157 - 11.030 - 0.515 - 0.762 \\ &= -0.150. \end{aligned}$$

Enthält eine Verbindung mehrere Benzolringe, so addiren sich natürlich die durch die einzelnen Ringe hervorgerufenen Anomalien. Falls die Ringe einander gleichwertig sind, ist die Anomalie für jeden gleich gross; um die Anomalie jedes einzelnen zu erhalten, darf man also nur die Gesamtanomalie durch die Anzahl der Ringe dividiren. Am Triphenylmethan als Beispiel soll dies näher erläutert werden. Bedingt jeder der 3 Benzolringe dieser Verbindung, jeder für sich allein, eine ebenso grosse Anomalie wie der Ring des Benzols selbst, so berechnet sich die Molekularrotation zu

$$3P + C + H$$

oder pro Benzolring zu

$$\frac{3P + C + H}{3}.$$

Wird hingegen der Werth R beobachtet, so ist die Verbindung pro Benzolring um

$$\frac{R}{3} - \frac{3P + C + H}{3}$$

anomaler als das Benzol selbst; somit

$$A = \frac{R - 3P - C - H}{3}.$$

In Zahlen erhält man:

$$A = \frac{1}{3} (36.011 - 33.090 - 0.515 - 0.254) \\ = 0.717.$$

Diese beiden Beispiele werden das bei der Berechnung von A geübte Verfahren genügend erklären. Die Bestimmung von A' geschieht auf ganz analogem Wege; die hierzu erforderliche Molekularrotation des Naphtalins beträgt nach Perkin 25.125.

4. Die magneto-optische Anomalie für den X-Zustand. Dem dargelegten Rechenverfahren liegt stillschweigend die Annahme zu Grunde, dass im Wesentlichen nur die Gegenwart des Benzolrings die häufig so ausserordentlich grosse Anomalie der Molekularrotation verschulde, und dass daher die A-Werthe zur Hauptsache nur auf Kosten des besonderen Zustandes des Benzolringes in Anschlag zu bringen seien. Dass diese Voraussetzung wirklich berechtigt ist, beweisen die aus ihr entspringenden Gesetzmässigkeiten. Man stösst nämlich ganz von selbst auf folgenden Satz:

Benzolderivate, deren Ringe sich im X-Zustande befinden, besitzen grosse A-Werthe. Durchschnittlich ist der Werth von A grösser als ungefähr 1 Einheit und kann bis zu etwa 11 Einheiten betragen.

Die A-Werthe gehen ungefähr parallel dem Leuchtvermögen der Dämpfe, sodass also im Allgemeinen Stoffe mit grösseren Anomalien leuchtfähigere Dämpfe liefern als solche mit kleinen. Vollständige Uebereinstimmung im parallelen Verlauf herrschte aber nicht und ist auch aus folgenden Gründen nicht zu erwarten.

Erster Grund. Die magnetische Molekularrotation ist, wie oben schon berührt, auch in der Fettreihe keine streng additive Eigenschaft. Die dadurch bei der Berechnung von A hervorgerufenen Fehler werden aber nicht sehr gross, wahrscheinlich nicht grösser als bei aliphatischen Verbindungen sein und daher den parallelen Verlauf nur sehr wenig beeinflussen.

Zweiter Grund. Magnetische Anomalie kann ausser vom Benzolringe selbst auch noch von anderen Atomgruppen, welche sich Tesla-Schwingungen gegenüber indifferent verhalten, hervorgerufen werden. Magnetische, ohne gleichzeitige lichtelektrische Wirksamkeit findet sich insbesondere bei Doppelbindungen, welche nicht nur andere Gruppen beeinflussen, sondern auch selbst sehr stark beeinflusst werden. In dieser Hinsicht verhalten sich aliphatische und aromatische Substanzen ähnlich. Leider kann man bei der Berechnung von A die Grösse des Einflusses solcher Doppelbindungen nicht immer genügend berücksichtigen. Ungewöhnlich gross wird manch-

mal dieser Einfluss bei Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen; in nachfolgender Betrachtung ist daher auch von der Anführung von Benzolderivaten mit ungesättigten Seitenketten Abstand genommen.

Dritter Grund. Perkin's Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 15° ; die Versuche mit Tesla-Schwingungen dagegen werden beim Siedepunkt des betreffenden Stoffes, also bei einer anderen, dazu noch von Substanz zu Substanz wechselnden Temperatur angestellt. In Anbetracht dieses Umstandes und der ungleich grossen Temperaturcoefficienten der magnetischen Molekularrotation¹⁾ lassen diese Temperaturunterschiede nicht unerhebliche Verschiebungen voraussehen. Berücksichtigt man noch die Ungleichheit der Aggregatzustände, so sieht man, dass hier verschiedene nicht unerhebliche Fehlerquellen zusammenwirken. Diese Fehler liessen sich übrigens theilweise mittels entsprechender Correctionen eliminiren; ich habe aber jedwede Verbesserung der A-Werthe vorerst noch unterlassen, da das Gesamtbild der auftretenden Gesetzmässigkeiten in grossem Ganzen doch dasselbe bliebe und in seinen markantesten Zügen sich nicht veränderte.

Man sollte erwarten, dass diese drei Gründe zusammen einen so grossen Einfluss äusserten, dass der gesetzmässige Zusammenhang zwischen Leuchtvermögen und magnetischer Molekularrotation, wenn je vorhanden, sich doch wieder vollständig verwischte. Da dies nun aber nicht der Fall ist, da vielmehr der Parallelismus immerhin noch ziemlich scharf ausgeprägt ist, so darf man wohl mit vollem Rechte schliessen, dass der Benzolring im X-Zustande tief einschneidende Veränderungen erfahren hat.

Selbstverständlich hat in Folge der genannten drei Gründe eine Berechnung der A-Werthe auf drei Decimalen nicht viel Sinn; muss man doch die Brauchbarkeit schon der ersten bezweifeln. Dennoch habe ich vorerst die drei Decimalen beibehalten; eine Abrundung kann man ja jederzeit noch vornehmen.

Einfache Benzolderivate.

5. Kohlenwasserstoffe. In nachstehender Tabelle sind einige Kohlenwasserstoffe nach steigenden Werthen der Anomalie A (pro Benzolring) aufgezählt. Neben den Werthen von A sind, zwecks besserer Beurtheilung unter M.-R noch die von Perkin beobachteten magnetischen Molekularrotationen angeführt.

¹⁾ Häufig ist gerade bei leuchtfähigen Verbindungen der Temperaturcoefficient recht gross.

	A	M.-R.
Toluol	- 0.150	12.157
Benzol	± 0.000	11.284
Aethylbenzol . .	+ 0.084	13.414
Diphenylmethan .	+ 0.381	23.845
Dibenzyl	+ 0.436	24.977
Triphenylmethan .	+ 0.717	36.011
Diphenyl	+ 1.622	25.304

Diese Tabelle ist in voller Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche mit Tesla-Strömen. Nur die Dämpfe der Substanzen, deren A-Werthe nahe an 1 liegen oder grösser als 1 sind, leuchten violet; Triphenylmethan, dessen A = 0.717 ist, leuchtet schwach; Diphenyl

mit dem ziemlich grösseren A, leuchtet schon bedeutend besser. Die fünf anderen Substanzen, deren A sämmtlich viel kleiner sind, befinden sich alle nicht im X-Zustande, denn entweder leuchten ihre Dämpfe überhaupt nicht oder ist das ausgestrahlte Licht nicht violet.

Ich habe zwar früher angegeben, dass Benzol und Toluol in anscheinend violetter Farbe schimmern; genauere Versuche haben jedoch gezeigt, dass von einem violetten Leuchten wohl nicht die Rede sein kann. Diese Versuche, bei welchen durch Druckerniedrigung eine Verstärkung des Schimmerns bis zum deutlichen Leuchten bewirkt wurde, liessen erkennen, dass Toluol und wahrscheinlich auch Benzol¹⁾ zu der Gruppe der Benzolderivate mit grünleuchtenden Dämpfen zu zählen sind.

Das gleiche Resultat fand ich auch mit Hülfe anderer Versuchsanordnungen. Da diese Untersuchungen, insbesondere die unter verminderter Drucke, zur Auffindung ganz neuer merkwürdiger Erscheinungen geführt haben, deren Studium noch nicht abgeschlossen ist, so möchte ich mir die näheren Angaben über die Versuchsanordnung auf später aufsparen. Nur soviel sei bemerkt, dass, so lange die Dämpfe des Toluols grün leuchten, chemische Veränderungen vor sich gehen, welche zur Folge haben, dass unter Umständen das grüne Leuchten in blaues umschlägt. Sorgt man dafür, dass dem elektrischen Wechselfelde fortwährend neuer unzersetzer Dampf zugeführt und das entstehende Reactionsproduct sofort wieder entfernt wird, so kann man ein dauerndes grünes Leuchten erzielen. Die Drucke, bei welchen der Farbenumschlag noch eintritt, liegen ziemlich hoch; beim Toluol konnte ich ihn bei $1/7$ Atmosphäre noch sehr schön sehen. Die sich abspielenden chemischen Vorgänge sind wahrscheinlich synthetischer Natur; die Untersuchung des Reactionsproductes (vielleicht Phenanthren, Anthracen und ähnliche Kohlenwasserstoffe) wird dadurch erschwert, dass dasselbe sich immer nur in sehr geringer Menge bildet und keineswegs einheitlich zu sein scheint. Hinzufügen möchte ich noch, dass ich zwischen Benzol und Toluol gewisse Unterschiede

¹⁾ Benzol scheint sich aber vielfach anders zu verhalten als Toluol.

beobachtet habe, die ich aber vorerst noch nicht scharf genug präzisiren kann.

6. Aromatische Amine. Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl leuchtfähiger Mono- und Diamine. Die Stoffe folgen sich wiederum nach steigenden Werthen der Anomalie A.

Aus dieser Tabelle geht mit Sicherheit hervor, dass zwischen Leuchtvermögen und magnetischer Molekularrotation ein innerer Zusammenhang bestehen muss. Nur das schwach schimmernde Benzylamin hat eine Anomalie kleiner als 1; die 16 anderen Stoffe, die alle ohne Ausnahme viel besser leuchten, weisen Werthe auf, die sämtlich bedeutend grösser als 1 sind. Die Reihenfolge,

	A	M.-R.
Benzylamin	0.368	13.646
<i>m</i> -Toluidin	2.932	16.210
<i>p</i> -Toluidin	3.069	16.347
<i>p</i> -Chloranilin	3.332	17.066
Anilin	3.821	16.076
<i>o</i> -Toluidin	3.922	17.200
Diphenylamin	4.149	31.330
Tetrahydro- <i>α</i> -naphthylamin	4.219	20.058
Tetrahydrochinolin	4.803	19.619
Methylidiphenylamin	5.412	34.878
<i>m</i> -Phenyldiamin	5.617	18.843
<i>o</i> -Phenyldiamin	6.165	19.391
Methylanilin	6.346	19.624
Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	7.518	22.842
Dimethylanilin	8.587	22.888
Diäthylanilin	8.816	25.163
Dimethyl- <i>p</i> -phenyldiamin	10.967	26.239

in welcher diese 16 Stoffe angeschrieben sind, ist ungefähr dieselbe wie die, welche sich ergeben würde, wenn man die Stoffe nach steigenden Werthen des Leuchtvermögens geordnet hätte. Nur beim Diphenylamin macht sich eine grössere Abweichnung bemerkbar; denn die magnetische Anomalie dieser Substanz ist, wie die Tabelle zeigt, grösser als z. B. die des Anilins, während doch aus den Leuchtversuchen zweifellos folgt, dass umgekehrt Anilin sich bedeutend mehr im X-Zustande befindet als Diphenylamin. Hingegen ist die Uebereinstimmung bei den andern Stoffen, so viel sich bis jetzt sagen lässt, im grossen Ganzen eine befriedigende. Bei den sieben Letzten scheint sie sogar eine sehr gute zu sein; hier decken sich die hohen Werthe der Anomalie mit den hohen Werthen des Leuchtvermögens vorzüglich. Hervorzuheben ist insbesondere das Dimethyl-*p*-phenyldiamin, eine der bestleuchtenden Substanzen, das die grosse Anomalie von etwa 11 Einheiten aufweist.

Die Tabelle lehrt also, dass Leuchtvermögen und magnetische Anomalie ungefähr parallel laufen, dass aber eine vollständige Uebereinstimmung nicht vorhanden ist. So viel scheint jedoch sicher, dass bei hohen Werthen des Leuchtvermögens auch solche der magnetischen Anomalie auftreten.

Das eben erwähnte, stark abweichende Verhalten des Diphenylamins gab Veranlassung zur Untersuchung des Triphenylamins, von

welchem ich eine Probe der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Häussermann verdanke. Zu meiner Ueberraschung ergab sich, dass Tripbenylamin viel leichter und schöner nicht nur als Diphenylamin, sondern auch als Anilin leuchtet. Die Einführung von nur einem Phenyl in die Amidogruppe des Anilins drückt also das Leuchtvermögen herab, die Einführung von zwei Phenylem steigert dagegen das Leuchtvermögen. Sicherlich ist an diesem merkwürdigen Wechsel des Leuchtvermögens die Verschiedenheit der Temperaturen, bei welchen die Substanzen Tesla-Strömen auszusetzen sind, nicht ganz unschuldig; ich glaube aber nicht, dass sie die alleinige Ursache ist, denn nach allen bis jetzt gemachten Erfahrungen wären so grosse Differenzen kaum zu erwarten gewesen. Eine Erklärung für dieses eigenthümliche Verhalten derartiger mehrkerniger Benzolderivate aufzustellen, halte ich vorerst für übereilt und werde daher, so lange kein weiteres Beobachtungsmaterial vorliegt, nicht weiter darauf eingehen. (Nur das möchte ich noch beifügen, dass Kaliumdichromat und Schwefelsäure leicht auf Tripbenylamin einwirken, wobei ein deutlicher Chinongeruch auftritt.)

7. Phenole. Von den Phenolen leuchten nur die mehrwerthigen mit violetter Farbe.

	A	M.-R.
Resorcin	0.613	12.285
Pyrogalloi	1.163	13.029
Brenzcatechin	1.350	13.022
Hydrochinondimethyläther ¹⁾	2.999	16.717

Die drei ersten der nebenstehenden Stoffe, die nur geringes Leuchtvermögen besitzen, ergeben nur kleine, um 1 herum liegende A-Werthe; die vierte Verbindung dagegen, die schon ziemlich kräftig leuchtet, liefert einen beträchtlich grösseren Werth. Uebereinstimmung ist also vorhanden.

Die einwerthigen Phenole leuchten nicht oder nicht violet; im Einklange hiermit schwanken ihre A-Werthe zwischen 0.275 und 0.662. Ihre Methyläther, die vielfach violet schimmern und sich also dem X-Zustande nähern, haben durchschnittlich etwa um 0.8 Einheiten grössere Anomalien.

Jedoch ist im Allgemeinen das Verhalten der Phenole ein ausserordentlich complicirtes und bedarf noch eines gründlichen Studiums. Nicht dass dem Satze über die magnetooptische Anomalie violet leuchtender Verbindungen widersprochen werden würde, im Gegentheil, verleugnet sich doch sogar der bei den Anilinen festgestellte Parallelismus auch hier nicht. Es liegen denn auch die Thatsachen,

¹⁾ In der deutschen Uebersetzung, Zeitschr. f. physik. Chem. 21, p. 570, Zeile 6 von oben, steht wohl irrthümlicher Weise Dimethylchinon anstatt Dimethylhydrochinon.

welche auf ein weniger einfaches Verhalten der Phenole hinweisen, nach einer ganz anderen Richtung hin. Eine gewisse Gruppe von einwerthigen Phenolen absorbiert nämlich ebenfalls Tesla-Ströme, strahlt aber kein violettes, sondern andersfarbiges Licht aus. Soweit bis jetzt meine Versuche reichen, kann ich das Ergebniss dahin zusammenfassen, dass Phenole, in welchen sich eine Methylgruppe in Parastellung zur Oxygruppe befindet, unter dem Einflusse von Tesla-Strahlen in grünes Leuchten gerathen. Das Grün ist gewöhnlich etwas gelbstichig, z. B. beim *m*-Xylenol und Pseudocumenol. Ob durch dieses grüne Leuchten ein neuer Zustand des Benzolringes gekennzeichnet wird, vermag ich zur Zeit nicht zu entscheiden; aber jedenfalls hat die Annahme eines neuen Zustandes viel Bestrickendes, um so mehr, da gerade in den letzten Jahren bei derartigen Homologen des Phenols besondere Eigenthümlichkeiten beobachtet worden sind¹⁾.

Eine auffallende Erscheinung ist ferner, dass Alkylierung das grüne Leuchten zum Verschwinden bringt, dafür aber violettes hervorzurufen scheint. *p*-Kresol leuchtet grün, sein Aethyläther schimmert, soviel ich erkennen kann, violet. In magnetooptischer Hinsicht habe ich noch keine erwähnenswerthe Sonderstellung der grünleuchtenden Verbindungen entdecken können; immerhin wäre dennoch eine solche nicht unwahrscheinlich, hat doch schon Perkin bemerkt, dass bei vielen Phenolen unverständliche Verhältnisse auftreten. — Die Leuchtversuche mit Phenolen werde ich fortführen und darüber später im Zusammenhang berichten.

8. *Amidophenole*. Perkin hat die Molekularrotation des *p*- und des *o*-Anisidins bestimmt. Aus den von ihm gefundenen Zahlen berechnet sich:

	A		M.-R.
<i>p</i> -Anisidin . . .	4.834		18.306
<i>o</i> -Anisidin . . .	5.250		18.722

Die A-Werthe sind ziemlich gross; damit harmonirt die kräftige Luminiscenz dieser Verbindungen auf das Allerbeste. Allerdings ist die Reihenfolge verschieden von der, welche ich aus dem Verhalten der AcetylDerivate gefolgert habe; indessen ist die Differenz zwischen den beiden A-Werthen nur gering, sodass die in 4. besprochenen Gründe leicht überwiegen können.

9. AcetylDerivate. Vergleicht man Acetanilid mit Anilin, so bemerkt man, dass durch den Eintritt der Acetylgruppe nicht nur

¹⁾ K. Auwers, Ann. d. Chem. 301, 203. — Th. Zincke, Journ. für prakt. Chem. 56, 157 [1897].

das Leuchtvermögen, sondern auch die magnetische Anomalie stark herabgedrückt wird.

	A	M.-R.
Apilin	3.821	16.076
Acetanilid. . . .	1.949	16.003

Den vom X-Zustande entfernden Einfluss der Acetylgruppe beobachtet man auch bei Acetyl derivaten der Phenole; so sinkt z. B. der A-Werth des Ringsystems des Phenols durch Acetylierung von 0.662 auf - 0.326 herab, also um 0.988 Einheiten herunter.

10. Nichtleuchtende Verbindungen. Ist der Satz, dass alle im X-Zustande befindlichen Substanzen eine magnetooptische Anomalie grösser als 1 besitzen, auch umkehrbar und die Umkehrung allgemein gültig? Offenbar nicht; denn, wie schon in 4. dargelegt, giebt es eine ganze Anzahl von Atomgruppen (Radicalen), welche sich zwar magnetooptisch anormal verhalten, jedoch nicht wie der Benzolring lichtelektrisch wirksam sind.

Trotzdem ist die Berechnung und Betrachtung der A-Werthe gewisser nichtleuchtender Substanzen von sehr grossem Interesse. Es zeigt sich nämlich, dass die Gruppen, welchen die Fähigkeit zukommt, das Leuchtvermögen zu vermindern oder gar zu vernichten, auch häufig noch in nichtleuchtenden Verbindungen wirksam sind, indem sie die A-Werthe dieser Letzteren in entsprechender Weise verkleinern.

Die das Leuchtvermögen so stark herabdrückende Wirkung der Nitrogruppe findet ihre getreue Abbildung in den äusserst kleinen A-Werthen der Nitrokörper; durchschnittlich wird die magnetooptische Anomalie eines Kohlenwasserstoffs durch den Eintritt einer Nitrogruppe um 2 Einheiten verringert.

Ganz ähnlich, nur weniger tief eingreifend, verhalten sich die Gruppen COCl , CN , COCH_3 , COOC_2H_5 und CHO ; sie alle vermindern die magnetooptische Anomalie und entfernen gleichzeitig das Ringsystem vom X-Zu-

	A	M.-R.
Benzophenon . . .	+0.231	23.371
Benzylchlorid . . .	+0.228	14.014
<i>o</i> -Chlortoluol . . .	-0.067	13.719
<i>p</i> -Tolunitril . . .	-0.082	12.999
Brombenzol . . .	-0.086	14.506
Benzylalkohol . . .	-0.101	12.400
Benzaldehyd . . .	-0.196	11.864
Benzouitril . . .	-0.201	11.857
Chlorbenzol . . .	-0.253	12.510
Aethylbenzoat . . .	-0.382	13.854
<i>p</i> -Chlortoluol ¹⁾ . . .	-0.540	13.264
Acetophenon . . .	-0.560	12.597
Benzylcyanid . . .	-0.609	12.472
Benzoylchlorid . . .	-1.116	12.383
<i>o</i> -Nitrotoluol . . .	-1.730	10.806
Nitrobenzol . . .	-2.152	9.361
<i>p</i> -Nitrotoluol . . .	-2.322	10.214

¹⁾ *p*-Chlortoluol leuchtet grün.

stande. Weniger ausgesprochenen Einfluss besitzen die Halogene Chlor und Brom. In der Regel verkleinern zwar diese beiden Elemente ebenfalls die A-Werthe, indessen ist die Verkleinerung häufig nicht sehr gross, und manchmal tritt sogar eine allerdings nur geringe Vergrösserung auf, wie etwa beim Uebergang von Toluol zu Benzylchlorid oder zu *o*-Chlortoluol. Der unbestimmte Charakter des Chlors darf übrigens nicht überraschen, ist doch schon in der ersten Mittheilung angegeben worden, dass das Leuchtvermögen des Anilins in *p*-Chloranilin noch nicht sehr geschwächt ist und dass das Tetrachlorhydrochinon eine grössere Neigung besitzt, in Chinone überzugehen als Trichlorhydrochinon.

Noch in einer anderen Hinsicht ist die Tabelle sehr lehrreich: Weitauß die meisten der aufgezählten Substanzen haben negative A-Werthe. Wie ich mich überzeugt habe, fällt das Auftreten negativer A-Werthe und die Unfähigkeit, violet zu leuchten, auch sonst ausserordentlich häufig zusammen, sodass die Möglichkeit vorliegt, dass wir es hier mit den Vorboten eines allgemein gültigen Gesetzes zu thun haben.

Naphtalinderivate.

11. Die A'-Werthe leuchtfähiger Naphtalinderivate sind alle grösser als ungefähr -0.7. Dieser Werth findet sich beim β -Naphtoësäureäthylester, welcher zwar nicht mehr leuchtet, aber jedenfalls vom leuchtfähigen Zustande nicht mehr sehr weit entfernt sein kann, da die in seinen Dämpfen unter dem Einflusse von Tesla-Strömen entstehenden grünen Funken leicht eine blaue Aureole annehmen. Nähereu Aufschluss über Beziehungen zwischen Leuchtvermögen und magneto-optischer Anomalie der Naphtalinderivate giebt folgende Tabelle, welche sich in ihrer Anordnung von den früheren nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle der A-Werthe die oben definierten A'-Werthe aufgezeichnet sind.

	A'	M.-R.
Nitronaphthalin	- 4.514	20.810
α -Naphtoësäureäthylester .	- 0.916	27.161
β -Naphtoësäureäthylester .	- 0.716	27.361
Naphtalin	± 0.000	25.125
Acenaphten	+ 1.973	28.636
β -Naphtyläthyläther . .	+ 3.333	30.698
α -Naphtyläthyläther . .	+ 4.872	32.237
Dimethyl α -naphtylamin . .	+ 7.852	35.994
β -Naphtylamin	+ 9.604	35.700
α -Naphtylamin	+11.382	37.478
Dimethyl- β -naphtylamin .	+19.235	47.377

Das Leuchtvermögen dieser Substanzen dürfte ungefähr in der gleichen Reihenfolge wachsen; vom Naphtalin an abwärts leuchten alle, und zwar die Amine am intensivsten; aufwärts vom β -Naphtoësäureäthylester an ist das Leuchtvermögen verschwunden. Hervorzuheben ist zunächst der sehr grosse negative A'-Werth

des nichtleuchtenden Nitronaphthalins, welcher wiederum den starken, dem X-Zustande entgegenwirkenden Einfluss der Nitrogruppe beweist.

Eine geradezu vorzügliche Bestätigung bietet das Verhalten der Naphtylamine, die alle, ihren sehr hohen A'-Werthen entsprechend, äusserst leicht und sehr schön leuchten. Eine ausgezeichnete Stellung nimmt insbesondere das Dimethyl- β -naphtylamin ein, dessen Dämpfe ein herrliches, helles und weithin sichtbares, blaues Licht ausstrahlen. Die magnetooptische Anomalie dieser Verbindung ist ungeheuer gross; sie beträgt über 19 Einheiten und etwa 40 pCt. von dem Gesamtwerte der magnetischen Molekularrotation. — Zu Vorlesungsversuchen kann ich das Dimethyl- β -naphtylamin bestens empfehlen. Sein Dampf spricht schon bei niederen Spannungen sehr leicht an, und das ausgestrahlte Licht dürfte selbst in einem sehr grossen Hörsaale, falls dieser nur genügend verfinstert wird, von allen Punkten aus gesehen werden.

Das Naphtalin und seine bis jetzt untersuchten Derivate bilden also zusammen eine Reihe, innerhalb welcher Leuchtvermögen und magnetische Molekularrotation sehr gut mit einander übereinstimmen.

Einige Bemerkungen über die Refraction und die Dispersion violet leuchtender Benzolderivate.

12. Schon Perkin hat dargelegt, dass zwischen dem Brechungs- und dem magnetischen Drehungs-Vermögen aromatischer Verbindungen gewisse Analogien¹⁾ bestehen; es könnte daher sehr wohl der Fall sein, dass bei leuchtfähigen Substanzen das Brechungsvermögen besondere Eigenheiten aufwiese. Vergleicht man die Resultate der spectrochemischen Untersuchungen Brühl's mit den Ergebnissen der Leuchtversuche, so findet man in der That eine ganze Reihe von interessanten regelmässigen Beziehungen, so etwa die, dass die Molekularrefraction der Aniline, welche ja wie mitgetheilt zum Luminescieren besonders leicht geneigt sind, stets bedeutend höher ausfällt als sich aus den für die Fettreihe gültigen Constanten berechnet. Dies tritt an der von Brühl²⁾ unter der Voraussetzung, dass sich der Benzolring immer gleich verhalte, berechneten Atomrefraction des Stickstoffatoms in übersichtlicher Weise hervor, denu in diesen Werth geht ausser dem wahren Refractionsäquivalent des Stickstoffs noch die durch die besonderen Zustände des Benzolrings bedingte Zu- oder Abnahme der Brechung ein. Mit Hülfe dieses, nur scheinbar die Atomrefraction des Stickstoffs messenden Werthes sollte es nun möglich sein, die Zustände des Ringsystems des Benzols, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, zu beurtheilen. Dass einer solchen annähernden Beur-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 652.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 497.

theilung keine allzugrossen Hindernisse im Wege stehen, beweist folgendes Beispiel: Durch Alkylierung wird im Allgemeinen das Leuchtvermögen der Aniline gesteigert; entsprechend wächst auch das von Brühl angegebene Refractionsäquivalent des Stickstoffs¹⁾, und zwar beim Uebergange von den primären zu den secundären Basen von 3.21 auf 3.59, und beim Uebergang zu den tertiären Basen auf 4.36.

Noch ausgeprägter zeigen sich regelmässige Beziehungen zu dem Leuchtvermögen bei den Dispersionsäquivalenten. Diese Letzteren erreichen bei einer grossen Anzahl sehr schön leuchtender Verbindungen überraschend hohe Werthe. Während z. B. das von Brühl berechnete Dispersionsäquivalent des Stickstoffs, in welches bei aromatischen Stoffen wiederum die Eigenheiten des Ringsystems des Benzols eingehen, in der Fettreihe im Allgemeinen sich nicht über 0.2 Einheiten erhebt, steigt es in primären Anilinen auf 0.624, in secundären auf 0.815, in tertiären gar auf 1.105 an²⁾.

Man muss indessen bei der Aufstellung derartiger Beziehungen recht vorsichtig sein. Man darf etwa nicht umgekehrt aus hohen Refractions- und Dispersions-Werthen ohne Weiteres auf grosses Leuchtvermögen schliessen. So wächst nach Brühl das Dispersionsäquivalent der Nitro-Gruppe beim Uebergange von der aliphatischen zur aromatischen Reihe beinahe auf das Vierfache³⁾, nämlich von 0.25 auf 0.94, trotzdem gehören die aromatischen Nitrokörper gerade zu den Verbindungen, deren Ringsystem am weitesten vom X-Zustande entfernt ist.

Im Allgemeinen habe ich den Eindruck gewonnen, als ob die Leuchterscheinung empfindlicher wäre als die Refraction und Dispersion. Durch Substitution hervorgerufene Unterschiede im Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen sind oft nur sehr gering, während die Leuchtfähigkeit häufig ausserordentlich zu- oder abnimmt. So ergeben beispielsweise *m*-Toluidin und *m*-Bromanilin beide fast ein und dasselbe Stickstoff-Refractionsäquivalent⁴⁾, während doch nur die Erste von diesen zwei Verbindungen zur Luminescenz gebracht werden kann. Beispiele dieser Art liessen sich noch verschiedene anführen. Vielleicht ist die geringere Empfindlichkeit der beiden optischen Grössen nur eine scheinbare und röhrt möglicher Weise neben anderen Ursachen davon her, dass eben das Stickstoff-Refractions- und -Dispersions-Aequivalent und in anderen Fällen andere Refractions- und Dispersions-Ueberschüsse nicht allein auf Kosten des Benzolrings in

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 505. — Die Zahlen sind Mittelwerthe.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 505.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 647.

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 501.

Rechnung zu bringen sind. Uebrigens wird auch bei der magnetischen Molekularrotation hier und da eine ähnliche Unempfindlichkeit angetroffen.

Zusammenfassend wird man sich wohl dabin aussprechen müssen, dass Benzolderivate, deren Ringsystem sich im X-Zustande befindet, sehr häufig grosse Werthe des molekularen Refractious-, noch vielmehr aber des molekularen Dispersions-Vermögens aufweisen.

Technische Hochschule Stuttgart, den 27. Februar 1901. Laboratorium für allgemeine Chemie.

109. Amé Pictet und A. Rotschy: Ueber neue Alkaloïde des Tabaks.

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Obgleich die chemische Zusammensetzung des Tabaks den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet hat, ist doch bis heute nur eine einzige organische Base, das Nicotin, darin aufgefunden worden. Die Tabakspflanze schien sich in dieser Beziehung von den meisten anderen alkaloïdführenden Pflanzen zu unterscheiden, welche bekanntlich in der Regel mehrere, oft zahlreiche, verschiedene Basen nebeneinander produciren.

Gelegentlich der Bereitung einer grösseren Menge Nicotin schien es uns nun interessant, zu erforschen, ob diese Ausnahme wirklich besteht, oder ob im Tabak, neben der altbekannten Hauptbase, noch andere, wegen ihrer kleinen Menge bis jetzt unbemerkt gebliebene Alkaloïde vorhanden wären.

Unsere Versuche haben diese Frage in letzterem Sinne beantwortet; sie führten uns zu der Erkenntniss, dass der Tabak mehrere Nebenalkaloïde enthält. Von diesen Körpern ist es uns gelungen, drei zu isoliren.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Nicotins bedienten wir uns der concentrirten Tabakslaugen der Cigarrenfabrik Ormond in Vevey. Dieselben werden durch kurzes Ausziehen der trockenen Blätter (aus Kentucky) mit lauwarmem Wasser und Concentriren der Lösungen im Vacuum auf 40° Baumé hergestellt. 100 kg Tabak liefern annähernd 11.4 kg eines solchen Extractes, welches durchschnittlich 10 pCt. Nicotin enthält. Letzteres lässt sich daraus durch Zusatz von starker Natronlauge und Destillation mit Wasserdämpfen leicht gewinnen.

Zur Auffindung von Nebenalkaloïden haben wir sowohl die so dargestellte Rohbase als die nach dem Uebertreiben derselben zurückbleibende alkalische Flüssigkeit untersucht.