

#### 4. Ionisirungskraft der Kohlenwasserstoffe und ihrer Halogen substituitionsproducte.

Die Kohlenwasserstoffe und deren Halogen substitutionsproducte wurden von Kablukoff, Dutoit und Aston, Kahlenberg und Lincoln, Patter, Coldrige, Brühl und Schröder auf die dissoziirende Kraft geprüft. Alle untersuchten Lösungen zeigten so geringe Leitfähigkeit, dass Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate als Nichtionisatoren betrachtet wurden. Dagegen erwiesen sich die von mir untersuchten Aethylbromidlösungen von  $\text{AlBr}_3$  und dem Complex  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{CS}_2$  als ziemlich gute Leiter<sup>1)</sup>.

Die oben angeführten Daten zeigen, dass Chloroform und Benzol ungeachtet sehr kleiner Dielektricitätsconstanten (für  $\text{CHCl}_3$  3.95 nach Thwing, für  $\text{C}_6\text{H}_6$  2.25 nach Nernst) und des Fehlens der Association ein merkliches Ionisirungsvermögen besitzen.

#### Ergebnisse:

1. Dimethylpyron bildet mit Trichloressigsäure zwei gut krystallisirbare Additionsproducte; das eine hat die Zusammensetzung des normalen ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ), das andere diejenige eines »sauren« Salzes ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ).

2. Die beiden Dimethylpyronverbindungen weisen ein ganz deutliches und bequem messbares Leitvermögen in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  als Lösungsmitteln auf. Die Leitfähigkeitscurven jeder Verbindung sind für alle genannten Solventien analog construirt und weichen von dem »normalen« Typus bedeutend ab.

3. In  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  leiten die Complexe besser als in  $\text{CHCl}_3$ ; in dem Letzteren aber besser als in  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

4. Die Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ist ein besserer Elektrolyt als  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

5. Im besten Einklange mit dem Verhalten der beiden Verbindungen sind die Coordinationsformeln, wobei als Coordinationszahl für Sauerstoff 6 genommen wird.

6. Ungeachtet der sehr kleinen Werthe ihrer Dielektricitätsconstanten und des Fehlens der Association besitzen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  einigen Stoffen gegenüber ein merkliches Ionisirungsvermögen.

#### 284. A. Berthsen: Ueber die chemische Natur des Methylenazurs.

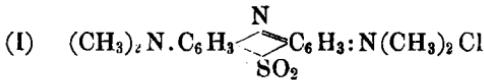
(Eingegangen am 20. April 1906.)

In der interessanten Discussion zwischen Hantzsch und Kehrmann über die von Letzterem vorgeschlagenen modifizirten Formeln von Methylenblau, Rhodamin und analogen Farbstoffen, hat Hantzsch<sup>2)</sup>

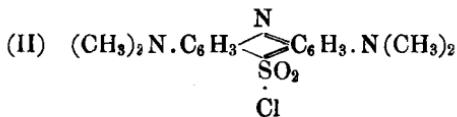
<sup>1)</sup> Journ. d. Russ. phys. chem. Ges. 34, 466 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 156 [1906].

im Verfolg einer bereits von Fischer und Hepp gemachten Bemerkung<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass das von mir beschriebene Methylenazur<sup>2)</sup> als Beweis dafür dienen könne, dass die Thiazonium-, Oxonium-etc. Formeln dieser Farbstoffe von Kehrmann mit Unrecht an Stelle der üblichen chinoïden Formeln gesetzt würden. Denn da von mir für das Methylenazur die Formel:



wahrscheinlich gemacht worden sei und in dieser der Schwefel sich in bereits völlig gesättigter Form befindet, so könnte für den Farbstoff eine den Anforderungen Kehrmann's entsprechende *o*-chinoïde Formel:



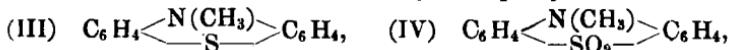
naturgemäß nicht in Betracht kommen und eine solche *o*-chinoïde Formel sei alsdann auch für das Methylenblau selbst nicht mehr wahrscheinlich. Demgegenüber hat Kehrmann<sup>3)</sup> die Ansicht ausgesprochen, dass das Methylenazur eine andere als die von mir angenommene Constitution haben müsse, und ist gleich wie Hantzsch in eine neue experimentelle Untersuchung des genannten Productes eingetreten, das ihnen allerdings nur in sehr geringer Menge zur Verfügung gestellt werden konnte, da es bei seiner ersten Darstellung nur in kleinen Quantitäten erhalten worden war. Bekanntlich entsteht es neben Methylenviolett (Dimethylamidothiazon) und Leukoverbindungen beim Erhitzen von Methylenblau mit Alkalien, ist aber nur schwer rein zu gewinnen und noch am leichtesten durch Erwärmen der mittels Silberoxyd erhaltenen freien, wässrigen Lösung der Methylenblaubase zu erhalten. Da eine wiederholte Darstellung des Productes die gleichen Schwierigkeiten wie früher in Bezug auf Ausbeute und Reinigung des Productes ergab, so wurde versucht, eine ausgiebigere Darstellungsweise desselben zu finden, und es diente hierbei als Wegweiser ausser dem Vergleich der Formeln die Wahrnehmung, dass ein Ueberschuss an Silberoxyd bei der Darstellung die Ausbeute anscheinend erhöhte. Im Verfolg dieser von mir veranlassten Versuche fand Hr. Dr. Lohse, dass ein Product von allen wesentlichen Eigenschaften des Methylenazurs mit Leichtigkeit in sehr erheblichen Ausbeuten erhalten werden kann, wenn man Methylenblau in verdünnter, wässriger Lösung mit sauren Oxydationsmitteln,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3438 [1905].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 230, 169 ff. [1885]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 925 [1906].

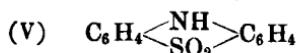
wie z. B. Kalumbichromat und Schwefelsäure, in der Wärme behandelt, so lange, bis der Farbstoff in kalter, verdünnter, wässriger Lösung mit Alkali vollkommen gefällt wird (unter den gleichen Bedingungen erleidet Methylenblau zunächst keine Aenderung).

In der Zwischenzeit hatte ich bereits versucht, auf einem anderen Wege die Entscheidung darüber zu erbringen, ob Sulfonfarbstoffe der durch die Formel (I) gekennzeichneten Art darstellbar sind. Die Annahme, dass man es beim Methylenazur mit einem Sulfonfarbstoff zu thun habe, war natürlich in erster Linie auf dessen Analysen (in Form des krystallisierten, jodwasserstoffsauren Salzes) gestützt. Die Analysen, welche mein damaliger Assistent, Hr. Dr. Lazarus, ausführte, hatten im Gegensatz zu denjenigen eines Productes früherer Darstellung durch seinen Vorgänger, Hrn. Dr. Simon, derartig niedrige Jodzahlen geliefert, dass die ursprüngliche Annahme des Hrn. Dr. Simon<sup>1)</sup>, es müsse ein Di- oder Tri-methylthionin vorliegen, nicht haltbar erschien<sup>2)</sup>. Ueberdies war aber die Idee der Existenz solcher Sulfonfarbstoffe damals auch durch die von mir aufgefundenen leichten Oxydirbarkeit des Methylthiodiphenylamins (III),



zum entsprechenden Sulfon<sup>3)</sup> (IV), einem prächtig krystallisirenden, gut charakterisirten Product, noch besonders nahe gelegt.

Es bot sich daher die Möglichkeit, die Darstellung eines Sulfonfarbstoffes von der Art der Formel (I) in der Weise zu versuchen, dass von einem fertig gebildeten Sulfon als Stammsubstanz ausgegangen und dieses einer Nitrirung und Amidirung unterworfen wurde, so wie seiner Zeit das Thiodiphenylamin von mir in Thionin (Lauthsches Violett) übergeführt worden war<sup>4)</sup>. Nur schien für einen solchen Versuch die Verwendung des methylirten Sulfons von der Formel (IV) aussichtslos, da bereits früher (durch Nitiren und Reduzieren des Methylthiodiphenylamins (III)) constatirt worden war, dass die Besetzung des Iminwasserstoffes durch ein Methyl die Ueberführbarkeit des betreffenden Productes in ein Glied der Thioninklasse aufhebt. Es erschien daher zunächst erforderlich, die Darstellung eines nicht methylirten Sulfons von der Formel:



zu versuchen.

Eine directe Darstellung dieses Körpers durch Oxydation von Thiodiphenylamin kam bei der leichten Oxydirbarkeit des letzteren

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert., Zürich [1885].

<sup>2)</sup> Auch der Stickstoffgehalt wurde weit niedriger gefunden, als dieser Annahme entsprach.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 230, 91 [1885].    <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 230, 123 [1885].

in anderer Richtung selbstredend nicht in Betracht. Dagegen liess sich das gewünschte Resultat leicht in der Weise erreichen, dass das Methyldiphenylaminsulfon (IV) entmethylirt wurde. Hr. Dr. Lohse beobachtete beim Erhitzen des letzteren Productes mit Jodwasserstoff-säure ein quantitatives Entweichen von Jodmethyl und die Bildung einer neuen Verbindung, welche sich durch Umkristallisiren aus Xylol leicht völlig reinigen liess und deren Analyse zur Formel des Diphenylaminsulfons (V) stimmende Werthe lieferte:

0.206 g Sbst.: 0.4694 g CO<sub>2</sub>, 0.073 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 62.3, H 3.9.

Gef. » 62.1, » 3.9.

Die Substanz löst sich leicht in Alkoholen, schwer in Kohlenwasserstoffen; sie schmilzt bei 257—259° und krystallisiert in langen Nadeln.

Als diese Verbindung in der für die Nitrirung des Thiodiphenylamins früher beschriebenen Weise mit Salpetersäure behandelt wurde, trat offenbar Nitrirung ein und die Reduction der Nitroverbindung lieferte eine Base, deren salzaures Salz beim Entzinnen in Lösung blieb. Ein dem Thionin oder Methylenazur in seinen Eigenschaften ähnliches Product liess sich aber durch Zusetzen von Eisenclorid zu dieser Lösung nicht gewinnen.

Hiermit war zwar kein bündiger Beweis gegen die Möglichkeit der Existenz von Sulfonfarbstoffen der gedachten Art geliefert (es blieb ja immer noch die Möglichkeit, dass die Nitrirung des Diphenylaminsulfons (V) zufolge des orientirenden Einflusses der Sulfo-gruppe anders verläuft als diejenige des Thiodiphenylamins selbst), aber man konnte nicht mehr darüber im Unklaren sein, dass mit dem negativen Ausfall des Versuches auch die Idee des Vorliegens eines Sulfonfarbstoffes eine erhebliche Erschütterung erlitten hatte. Andererseits wies die aufgefundene Oxydationsmethode des Methylenblaus und der Umstand, dass neuere Analysen des Productes wieder einen höheren Judgehalt als früher ergaben, eindringlich darauf hin, dass das Methylenazur doch wohl, der ursprünglichen Annahme von Dr. Simon entsprechend, ein entmethylirtes Methylenblau, also ein Tri- oder Di-methylthionin sei.

Bis hierher waren die Untersuchungen gediehen, als ich von Hrn. Kehrmann die Nachricht erhielt, er habe das ihm von mir gesandte, mittels Silberoxyd dargestellte Methylenazur mit Dimethyl- und Trimethyl-Thionin verglichen und seine Identität mit diesen Farbstoffen bezw. einem Gemisch derselben constatiren können<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. die während der Druckes vorliegender Notiz veröffentlichte Arbeit von Kehrmann (diese Berichte 39, 1403 [1906]).

Meine weiteren Versuche, bei denen ich durch Hrn. Dr. Villiger unterstützt wurde, haben diese Annahme denn auch zur Gewissheit erhoben. Zunächst erwies sich der Jodgehalt des jodwasserstoffsauren Salzes, wenn man dasselbe behufs Entfernung etwa durch Jodwasserstoffabspaltung gebildeten basischen Productes aus Essigsäure umkristallisierte, wesentlich höher, als ihn Hr. Dr. Lazarus erhalten hatte. Sodann zeigte sich, dass die früher angewandte Jodbestimmungsmethode mit einer gewissen Unsicherheit behaftet war, indem dieselbe leicht zu geringe Jodzahlen ergiebt. Die vollständige Analyse eines mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure hergestellten, mehrfach umkristallisierten Productes liess schliesslich keinen Zweifel mehr, dass dasselbe sauerstofffrei war:

0.2257 g Sbst.: 0.361 g CO<sub>2</sub>, 0.07 g H<sub>2</sub>O. — 0.4428 g Sbst.: 43.0 ccm N (21°, 764 mm). — 0.5071 g Sbst.: 0.297 g BaSO<sub>4</sub> — 0.471 g Sbst.: 0.2885 g AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>SJ. Ber. C 43.9, H 3.7, N 11.0, S 8.3, J 33.2.

Gef. » 43.6, » 3.4, » 11.1, » 8.0, » 33.1.

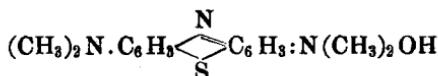
Es liegt also in dem untersuchten Product offenbar das Jodid eines Dimethylthionins vor<sup>1)</sup>. Seine Bildung aus Methylenblau beruht darauf, dass durch den Oxydationsvorgang eine Abspaltung von Methyl stattfindet<sup>2)</sup>.

Es erübrigt noch darauf hinzuweisen, dass dasjenige der früher [1885] dargestellten Präparate, dessen Absorptionsspectrum damals beschrieben wurde, nach letzterem wesentlich aus Trimethylthionin

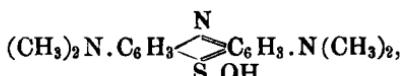
<sup>1)</sup> Allerdings stimmte das Absorptionsspectrum der Verbindung weder mit demjenigen synthetisch dargestellten *as*-Dimethylthionin, noch des von Bernthsen und Goske (siehe diese Berichte 20, 931 [1887]) früher beschriebenen *s*-Dimethylthionins — bei aller grossen Ähnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum namentlich der erstenen Verbindung und charakteristischen Verschiedenheit von dem Methylenblau-absorptionsspectrum — vollkommen überein. Ich habe es aber nicht für meine Aufgabe gehalten, diesem gegenüber der Eliminirung der Sulfonformel nur nebensächlichen Punkt noch besondere Untersuchungen zu widmen, zumal solche von Hrn. Kehrmann in Aussicht stehen. Es war dies um so weniger nöthig als eine Entmethylirung von Tetramethylthionin naturgemäss sowohl zu Tri- wie zu (*as*- und *s*-?) Di-methylthionin führen wird, als ferner thatsächlich Trimethylthionin in den Mutterlangen spectroskopisch nachgewiesen werden konnte und eine quantitative Trennung dieser Verbindungen durch einfaches Umkristallisiren nicht ohne weiteres zu erwarten ist. Absorptionsspectra von Verbindungen erleiden aber bekanntlich durch noch vorhandene geringe Beimengungen von Homologen sehr leicht Modificationen.

<sup>2)</sup> Eine analoge Umwandlung erleiden auch andere Körper der Methylenblaugruppe, wie Tetraäthylthionin, Toluidinblau, Neumethylenblau N, etc.

bestanden haben muss, während neuere, mit überschüssigem Silberoxyd gewonnene Producte Dimethylthionin darstellen; jedoch können derartige Differenzen nicht verwunderlich erscheinen, da die Intensität der Oxydation naturgemäß auf die Zahl der abgespaltenen Methylgruppen von Einfluss sein muss und da die Zersetzung der freien Ammoniumbase des Methylenblaus,



oder nach Kehrmann



zunächst, soweit keine Oxydationswirkung eintritt (unter vermutlicher Abspaltung von Methylalkohol), zum Trimethylthionin führen wird, das erst durch stärkere Oxydation weiter entmethylirt wird.

**285. W. Borsche und A. Fels: Ueber die Bildung ungesättigter Ketolactone aus  $\alpha, \beta$ -Diacetylcarbonsäureestern.**

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Mai 1906.)

Vor längerer Zeit bereits hat Paal beobachtet, dass Phenacylacetessigester [I] bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge I.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CH}_2.\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CO.CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  II.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}:\text{C.CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CO.CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ ,

nicht nur verseift wird, sondern eine tiefergehende Veränderung erleidet. Er wird in das Kaliumsalz einer Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$  übergeführt, die ein Molekül Wasser weniger enthält als die erwartete Carbonsäure des Acetophenons,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , und deswegen von ihrem Entdecker als »Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure« bezeichnet wurde. Ihre Entstehung kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Paal nahm an, dass die Wasserabspaltung zwischen dem Carbonyl des Acetophenonrestes und der benachbarten Methylengruppe stattgefunden habe, und betrachtete sie demgemäß als ein Derivat des Phenylacetylen, als Phenylacetylenacetessigsäure [II]<sup>1</sup>).

In Gemeinschaft mit Spannagel hat nun der Eine von uns gelegentlich anderer vom Phenacylacetessigester ausgehender Versuche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 914 [1884]; Habilitationsschrift [»Furfuran-, Thiophen- und Pyrrol-Synthesen«], Würzburg 1890, S. 24.