

Nachschrift. Nachträglich ersehe ich aus der Literatur, daß R. J. Strutt¹⁾), Professor der Physik in London, bereits Helium in den Staßfurter Salzen, namentlich im Sylvan und Carnallit, nachgewiesen hat. Er isolierte sehr kleine Mengen davon durch Auflösen der Salze.

Strutt ist geneigt, das Kalium als die Quelle des Heliums zu betrachten.

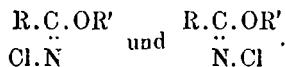
Die oben entwickelte Anschauung halte ich für viel wahrscheinlicher, da das Helium sich keineswegs in gleichmäßiger Verteilung in den Kalisalzen findet. Auch ist die Möglichkeit der Bildung von Helium aus Kalium zurzeit eine völlig unbewiesene Annahme.

122. Julius Stieglitz und P. P. Peterson: Über stereoisomere Chlorimido-Ketone.

[Mitteilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 12. Februar 1910.)

Im Jahre 1903 haben, in Zusammenhang mit den Arbeiten des einen²⁾ von uns über das Wesen der sogenannten »Beckmannschen Umlagerungen« Stieglitz und Earle³⁾ in zwei Chlorimido-*m*-nitrobenzoësäure-methylestern die ersten Vertreter einer neuen Gruppe von isomeren Stickstoff-Verbindungen entdeckt und deren Auffassung als Stereoisomere begründet. Sie wurden nach der Theorie von Hantzsch und Werner als »syn«- und »anti«-Derivate aufgefaßt, entsprechend den Raumformeln:



Das Hauptinteresse, welches diese neue Gruppe raumisomerer Stickstoff-Kohlenstoff-Verbindungen darbot, lag nicht allein in der äußerst einfachen Natur des an den Stickstoff einwertig gebundenen Radikals (Cl), sondern auch besonders darin, daß keines der beiden Raumisomeren bei gewöhnlicher Temperatur oder bei kurzem Erhitzen

¹⁾ Proc. R. Soc. **81**, 278 (1908).

²⁾ Stieglitz, Amer. Chem. Journ. **18**, 751 [1896]; **29**, 49 [1903]; Stieglitz und Earle, ibid. **30**, 399, 412 [1903]; Slosson, ibid. **29**, 289 [1903]; Hilpert, ibid. **40**, 155 [1908].

³⁾ Ibid. **30**, 399 [1903].

bis auf 100° eine »Beckmannsche Umlagerung« erfährt¹). Daraus konnte geschlossen werden, daß die bekanntlich leicht und vollständig bei gewöhnlicher und oft auch niedriger Temperatur verlaufende Umlagerung der entsprechenden Salze der Säurechlor- und -bromamide ihren leichten Verlauf nicht, wie von manchen angenommen worden ist²), einfach räumlichen Verhältnissen verdankt, etwa weil Salzbildung nötig ist, vor allem, um *syn*-Derivate

R.C.O Me

Cl.N

zu bilden. Daß die Wirkung des Alkalis bei der Umlagerung der Chlor- und Bromamide nicht einfach in der Bildung eines begünstigten Raumisomeren zu suchen ist, oder in der Bildung der Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff³), ist durch Stieglitz' Theorie der Umlagerungen vorausgesagt worden, die dessen Wirkung lediglich in der Beschleunigung der Abspaltung von Chlor- und Bromwasserstoffssäure unter Bildung des sich umlagernden Zwischenproduktes R.CO.N< sieht³). Dieser Ansicht, die von Stieglitz allgemein auf die verschiedenen Klassen der in derselben Weise sich umlagernden Verbindungen ausgedehnt und an ihnen begründet worden ist, ist vor kurzem auch Schroeter⁴) beigetreten, und er hat weitere experimentelle Beiträge zu ihrer Begründung beigebracht.

Zur weiteren Erforschung sowohl der Frage der Existenzfähigkeit der neuen Gruppe von Raumisomeren, als auch des Zusammenhangs der »Beckmannschen Umlagerung« mit Fragen der Raumisomerie, haben wir die Untersuchung jetzt auch auf die Darstellung von stereoisomeren Chlorimido-ketonen, (R)(R')C(:N.Cl), ausgedehnt. Entsprechend der Forderung der Theorie von Hantzsch und Werner wurde nur ein Chlorimid von dem symmetrischen Benzophenon erhalten, worin R = R'. Durch Anwendung unsymmetrischer Derivate des Benzophenons⁵) ist es uns gelungen, Vertreter der genannten Raum-

¹) Die Umlagerung wird durch destruktive Destillation herbeigeführt, unter Verlust, unter anderem, von Methylchlorid und der Methylgruppe auf anderem Wege — und beide Raumisomere verhalten sich in gleicher Weise dabei. (Näheres wird in einem späteren Bericht über unveröffentlichte Arbeiten von Stieglitz, Hale und Eckstein erscheinen.)

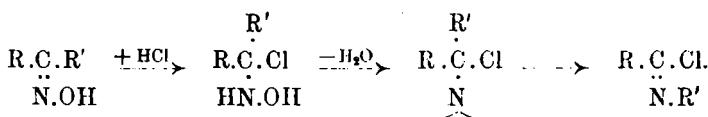
²) Vergl. Hantzsch, diese Berichte 35, 3579 [1902].

³) Stieglitz, I. c. Die Untersuchung der Umlagerung auf physikalisch-chemischem Wege, zur Prüfung z. B. der Frage, ob nicht etwa nur das Ion des Salzes umlagerungsfähig ist, ist im hiesigen Laboratorium von Trumbull in Angriff genommen worden (Juli 1909).

⁴) Diese Berichte 42, 2336 [1909].

⁵) Vergl. Hantzsch und Craft, diese Berichte 24, 3516 [1891].

isomerie auch in dieser Gruppe darzustellen. Diese zeigen das bemerkenswerte Verhalten, daß beide Raumisomere wiederum unter gewöhnlichen Bedingungen (bei Zimmertemperatur und bei kurzem Erhitzen bis auf 100°) keine Beckmannsche Umlagerung spontan erleiden¹⁾: damit ist auch der Beweis erbracht, daß die Auffassung²⁾ nicht zulässig ist, daß die (bekanntlich bei niedriger Temperatur stattfindende) Wirkung³⁾ des Phosphorpentachlorids bei der Umlagerung der Oxime in der Bildung von Zwischenprodukten, $(R.C(:N.Cl)(R'))$, besteht, die sich dann in Säureimidchloride, $(R.C(:N.R')(Cl))$ und $(Cl)C(:N.R)(R')$ verwandeln sollen. Diese Umlagerung der Oxime durch wasserabspaltende Mittel ist wiederum von Stieglitz' Theorie vorausgesagt worden.



Mit anderen Worten, das sich umlagernde Zwischenprodukt ist wiederum ein Produkt des einwertigen Stickstoffs, dessen Sättigungsbestreben die Umlagerung bewirkt⁴⁾. Für diese Auffassung der Umlagerung der Oxime hat auch Schroeter wertvolle bestätigende Resultate erhalten⁵⁾.

Experimentelles.

Da ein ausführlicher Bericht über die experimentelle Arbeit von dem einen von uns (Peterson) in einer amerikanischen Zeitschrift erscheinen wird, begnügen wir uns hier mit einer kurzen Beschreibung der Darstellung des ersten Paares von raumisomeren Chlorimiden von Ketonen: *p*-Chlor-benzophenon- α - und - β -chlorimid und mit einem zusammenfassenden Bericht über den Nachweis der Raumisomerie.

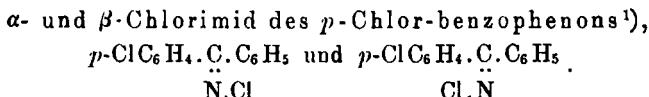
¹⁾ Bis jetzt ist überhaupt keine solche Umlagerung dieser Verbindungen beobachtet worden. Versuche, sie zu erzwingen, etwa durch Alkalien, sind in Angriff genommen worden.

²⁾ Vergl. Hantzsch, I. cit. Siehe dagegen Beckmann, diese Berichte **27**, 301 [1894].

³⁾ Beckmann, *ibid.* **19**, 988 [1886].

⁴⁾ Stieglitz, *Amer. Chem. Journ.* **18**, 754 [1896]. Vergl. Nef, *ibid.* **18**, 753.

⁵⁾ loc. cit.



Die Chlorimidoketone werden dargestellt durch Einwirkung unterchloriger Säure auf das entsprechende Benzophenonimid. Von Hantzsch ist der erste Vertreter solcher Benzophenonimide als salzaures Salz dargestellt worden durch Einwirkung von Urethan auf Benzophenondichlorid²). Wir können Hantzsch' Erfahrung durchaus bestätigen -- auch uns gelang sie nur auf diesem Umweg und nicht durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf das Dichlorid³). Durch Behandlung des salzauren *p*-Chlorbenzophenonimids bei 0° mit kohlensaurem Kalium und einem kleinen Überschuß unterchloriger Säure (zwei Moleküle auf ein Molekül Imid) wird das Salz in *p*-Chlorbenzophenonchlorimid umgewandelt. Rasches Arbeiten und niedrige Temperatur sind erforderlich, damit dies in zwei Formen erhalten wird. Das Rohprodukt wird nach 10 Minuten langer Behandlung des Salzes mit unterchloriger Säure in Chloroform durch Ausschütteln aufgenommen und das Chloroform sofort im trocknen Luftstrom verdunstet. Die zurückbleibende, halbfeste Masse wird mit warmem Ligroin (Sdp. 40° — 60°) ausgezogen: beim Abkühlen der Lösung scheiden sich die beiden Formen zusammen krystallinisch aus (gesamte Ausbeute 80%). Die Mischung wird in möglichst wenig Chloroform gelöst und die höher schmelzende Form (α genannt) durch vier Raumteile Ligroin ausgefällt. Umkristallisieren erhöhte deren Schmelzpunkt von 101—102° auf 104°, der dann konstant erhalten wurde. Diese Form bildet dünne Platten.

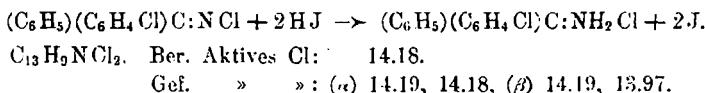
Kühlt man die Mutterlauge von der Fällung der Verbindung aus Chloroform mittels Ligroin auf — 10° ab, so scheidet sich die β-Verbindung aus, zunächst nicht vollkommen frei von der α-Form und zwischen 46° und 48° schmelzend. Umkristallisieren aus leicht siedendem Ligroin erhöht den Schmelzpunkt auf 55°. Langsames Kristallisieren (Stehen im Exsiccator im Eisschrank) führt zur Bildung eines einzigen großen Krystals von vorzülicher Reinheit. Sonst kristallisiert die β-Verbindung in dünnen Prismen oder Nadeln.

Die Analyse wurde am genauesten ausgeführt durch Titration des aus angesäuerten Jodkaliumlösung durch die Einwirkung der Chlorimide freigesetzten Jods:

¹⁾ Die Bestimmung der Raumformel ist noch nicht erfolgt.

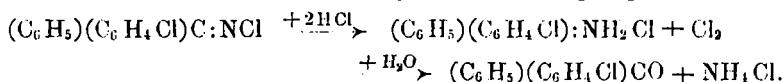
²⁾ Hantzsch und Craft, diese Berichte 24, 3516 [1891].

³⁾ Aus dem Dichlorid von *p*-Chlor-*p*-methoxybenzophenon dagegen konnte das salzaure Salz der Imidoverbindung auch durch direkte Einwirkung von Ammoniak gewonnen werden. (P.)



Nachweis der Raumisomerie.

Der Beweis der Strukturgleichheit der beiden Verbindungen wurde zunächst erbracht durch die Behandlung der Ligroin-Lösungen der getrennten Formen mit trockenem Chlorwasserstoffgas und die (getrennt ausgeführte) Spaltung des zurückgebildeten salzauren *p*-Chlorbenzophenonimids mittels Wasser in Salmiak und *p*-Chlorbenzophenon. Die beiden Reaktionen sind in den folgenden Gleichungen gegeben:



Beide Formen bilden mit quantitativer Ausbeute dasselbe *p*-Chlorbenzophenon, dessen Schmelzpunkt in beiden Fällen zu 75.5—76° gefunden wurde; auch eine Mischung der Präparate zeigte denselben Schmelzpunkt. Beide Formen haben daher dieselbe Struktur. Zudem haben wir die α-Form in größeren Mengen darstellen können und durch stufenweise Behandlung mit Chlorwasserstoffgas und mit unterchloriger Säure in der beschriebenen Weise wieder in ein Produkt verwandeln können, aus dem sowohl die β-Form als auch die α-Verbindung gewonnen wurde. Beide Formen sind daher Derivate des *d*-Chlorbenzophenons; Strukturisomerie, etwa durch verschiedene Stellung des Chloratoms im Benzolkern, ist somit ausgeschlossen.

Physikalische oder Krystallisomerie ist dadurch ausgeschlossen worden, daß der Nachweis erbracht wurde, daß jede Form ihre Identität beibehält sowohl in geschmolzener Form als auch in Lösung, für sich oder auch in Gegenwart der anderen Form. Eine Mischung ungefähr gleicher Mengen der reinen Krystalle der beiden Formen schmilzt immer viel tiefer als die reinen Formen — bei 45—46° (α hat den Schmp. 104°; β 55°). Aus dem Schmelzfluß der α-Form krystallisiert nur reine α-Verbindung mit unverändertem Schmelzpunkt. Aus dem Schmelzfluß der reinen β-Form krystallisiert selbst bei Beührung mit einem Krystallchen α-Verbindung nur die reine β-Verbindung¹⁾. Aus den bei 25° gesättigten Lösungen jeder Form in Ligroin krystallisiert beim Abkühlen auch beim Animpfen mit der anderen Form nur die ursprüngliche Form rein aus, mit unverändertem Schmelzpunkt, obwohl die α-Form bei weitem schwieriger löslich ist. Da so-

¹⁾ Vergl. bei Stieglitz u. Earle, Amer. Chem. Journ. **30**, 399 [1903] Näheres betreffs der Arbeitsmethoden.

mit die beiden Verbindungen sowohl in flüssiger Form als auch in Lösung ihre Identität beibehalten, so ist Krystallisomerie ausgeschlossen.

Polymerie ist von dem einen von uns (P.) ausgeschlossen worden an dem in ganz gleicher Beziehung stehenden Raumisomeren-Paar der Chlorimide des *p*-Methoxy-benzo phenons; die höher schmelzende Verbindung des Paars (Schmp. 90°), für welche Polymerie zu erwarten wäre, wenn irgend eines der Paare polymer wäre, ergab in Benzol-lösung das einfache Molekulargewicht¹⁾.

123. Julius Schmidt und Hermann Lumpp:
Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf 9-Oxy-phenanthren, 9.10 - Dioxy-phenanthren (Hydro-phenanthren-chinon) und 3-Brom-9(10)-monoxy-phenanthren.

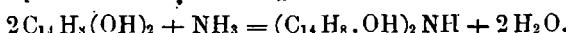
[Studien in der Phenanthrenreihe. XXVII. Mitteilung²⁾].

(Eingegangen am 9. März 1910.)

Bei der Gewinnung des Morpholinons aus Phenanthren nach J. Schmidt und J. Söll³⁾ wurde als Zwischenprodukt das 9.10-Diaminophenanthren benutzt. Die zur Darstellung desselben zuerst von Pschorr angewandte Methode geht vom Phenanthrenchinon-dioxim aus, erfordert also Hydroxylaminchlorhydrat und ist deshalb kostspielig.

Es schien wert zu versuchen, ob sich dieses 9.10-Diaminophenanthren nicht erhalten lasse durch Einwirkung von Ammoniak auf 9.10-Dioxyphenanthren (Hydrophenanthrenchinon).

Wir studierten deshalb die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und 9.10-Dioxy-phenanthren und haben dabei gefunden, daß nicht beide Hydroxylgruppen mit Ammoniak in Reaktion treten, sondern nur eine. Es beteiligen sich aber zwei Moleküle 9.10-Dioxyphenanthren an der Reaktion, und man gelangt zu einem Diphenanthrolamin, entsprechend der Gleichung:



¹⁾ Stieglitz und Earle und Hilpert (loc. cit.) haben bei verschiedenen Paaren stereoisomerer Chlorimidester Molekulargewichtsbestimmungen mit den hoch- und niedrigschmelzenden Verbindungen jedes Paars ausgeführt und immer das einfache Molekulargewicht gefunden.

²⁾ Die XXVI. Mitteilung findet sich diese Berichte 43, 423 [1910]. Dasselbst sind auch die Literaturstellen für alle früheren Mitteilungen angeführt.

³⁾ J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte 41, 3696 [1908].