

B. O. Loring Jackson und F. O. Whitmore: Über die Reaktion zwischen 1.3.5-Trijod-2-brom-4.6-dinitro-benzol und Natrium-Malonsäureester.

(Eingegangen am 6. November 1912.)

Die Reaktion zwischen Natrium-Malonsäureester und Nitrohalogen-benzolen, bei welcher eines der Halogen-Atome durch ein Wasserstoff-Atom ersetzt wird, hat mehrere Jahre hindurch den Gegenstand von Untersuchungen im hiesigen Institut gebildet. In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung haben nun H. E. Bigelow und der eine von uns¹⁾ für den Verlauf der Umsetzung eine Erklärung gegeben, die wir nachstehend durch ihre Anwendung auf das Trijod-brom-dinitro-benzol erläutern möchten. Wir nehmen an, daß diese Substanz — die kein Wasserstoffatom enthält — auf die Enolform des Natrium-Malonsäureesters $C_2H_5OOC.CH:C(ONa)(OC_2H_5)$ in der Weise zur Einwirkung gelangt, daß zunächst eine additionelle Verbindung entsteht, und zwar von der Formel $C_2H_5OOC.CHJ.C[C_6H_3Br(NO_2)_2](ONa)OC_2H_5$, weil der Dijod-bromdinitro-phenyl-Rest negativer sein dürfte, als das Jod, und deshalb mit dem Kohlenstoffatom in Verbindung treten wird, das den NaO-Rest gebunden enthält. Beim Ansäuern wird dann das Wasserstoffatom, welches das Natrium ersetzt, zusammen mit dem substituierten Phenyl abgespalten werden unter Bildung von $C_6H_3Br(NO_2)_2$ und $CHJ(COOC_2H_5)_2$. Der Jodmalonsäureester wird dann weiterhin mit einem zweiten Molekül Natrium-Malonsäureester reagieren und den *symm.* Äthan-tetracarbonsäureester, $(C_2H_5OOC)_2CH.CH(COOC_2H_5)_2$ entstehen lassen, der tatsächlich auch als zweites Produkt der Reaktion nachgewiesen werden konnte.

Als wir nun diese Hypothese der experimentellen Prüfung unterzogen, versuchten wir zunächst, die durch Addition der Reaktionskomponenten sich bildende Verbindung zu isolieren. Wir wählten dazu die oben formulierte Substanz aus, weil diese beim Zusammenreffen mit dem Natrium-Malonsäureester in Alkohol oder Benzol eine tief blutrote Lösung ergab, die, falls man sie vor der Berührung mit Wasser oder Säuren bewahrte, ihre Färbung elf Monate hindurch beibehielt und auch selbst nach dieser langen Zeit noch kein Natriumhaloid abgeschieden hatte. Für das Auftreten der Färbung finden wir keine andere Erklärung als die Bildung der oben formulierten Additionsverbindung.

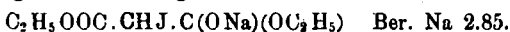
¹⁾ Am. 46, 549 [1911].

Zahlreiche Versuche, diese Substanz in reinem Zustande zu erhalten, führten jedoch noch nicht zum Ziel; da sie jedoch genügend Aussicht auf einen schließlichen Erfolg erweckten, so sollen sie im nächsten Wintersemester noch weiter fortgesetzt werden. Wir mußten uns daher vorderhand damit begnügen, die Zusammensetzung der roten Substanz in der Weise zu ermitteln, daß wir Proben derselben, die bekannte Mengen von Verunreinigungen enthielten, zur Analyse brachten. Wir stützten uns hierbei auf die Annahme, daß die Additionsreaktion bis zu Ende verlaufen würde, und behandelten dementsprechend den Natrium-Malonsäureester mit einem Überschuß an Trijod-brom-dinitro-benzol; letzteres suspendierten wir in absolutem Alkohol, von dem es nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird. Die oben erwähnte, tiefrote Färbung trat sofort hervor, und im Verlauf von fünf Minuten war ein großer Teil der festen Verbindung in Lösung übergegangen. Nachdem dann das Gemisch in einem verschlossenen Gefäß zwei oder drei Tage gestanden hatte, wurde ein abgemessenes Volumen der filtrierten Lösung im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht und in dem so erhaltenen Rückstande der Natriumgehalt bestimmt. In jedem Einzelfall wurde ein Parallelversuch angestellt, bei welchem das Trijodderivat mit Alkohol allein behandelt wurde, und durch welchen wir Aufschluß darüber erhielten, wieviel Substanz unter den gegebenen Bedingungen vom absoluten Alkohol gelöst wurde. Diese Substanzmenge, die wir in den Analysen als »Korrektion« bezeichnen, wurde, bevor wir den Natrium-Gehalt berechneten, von dem Gewicht der bei dem betreffenden Versuch verwendeten in Abzug gebracht. Wir bemühten uns, die Bedingungen der beiden Parallelversuche möglichst absolut gleichmäßig zu gestalten; geringe Unterschiede in der Temperatur konnten allerdings, selbst wenn sie vorhanden gewesen wären, keinen merklichen Einfluß auf die anzubringende Korrektur ausüben, denn wir fanden, daß ein Unterschied von 5° in den Temperaturen nur eine Differenz von 0.003 g pro 100 ccm Lösung verursachte.

I. 12 ccm Lösung von 18° Wärme hinterließen 0.3725 g Rückstand. — Korrektur: 0.0622 g, also wirkliche Substanzmenge: 0.3103 g, die 0.0284 g Na_2SO_4 lieferten.

II. 95 ccm Lösung von 11°: 1.6648 g Rückstand. — Korrektur: 0.4662 g. — 1.1986 g Sbst.: 0.1016 g NaSO_4 .

III. 100 ccm Lösung von 23°: 2.4136 g Rückstand. — Korrektur: 0.5080 g. — 1.9056 g Sbst.: 0.1653 g NaSO_4 .



Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist eine unerwartet gute.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchen wurde dann, nachdem die Korrektur wie oben ermittelt worden war, der Halogen-Gehalt in einem Rückstand bestimmt, in welchem überschüssiger Natrium-Malonsäureester vorhanden war. Als Lösungsmittel diente in diesem Fall ein Gemisch von 1 Tl. Alkohol mit 12 Tln. Benzol.

IV. 0.3148 g Rückstand. — 0.1205 g Korrektion. — 0.1943 g Sbst.: 0.2191 g AgBr + AgJ.

V. 0.3398 g Rückstand. — 0.1300 g Korrektion. — 0.2098 g Sbst.: 0.2368 g AgBr + AgJ

VI. 0.3279 g Rückstand. — 0.1255 g Korrektion. — 0.2024 g Sbst.: 0.2248 g AgBr + AgJ.

$C_6H_5OOC.CHJ.C(ONa)(OC_2H_5)$ Ber. J₂ + Br 57.08.

$C_6J_2Br(NO_2)_2$ Gef. » 58.20, 58.34, 57.34.

Die Resultate stimmen mit den berechneten Werten so gut überein, wie sich im Hinblick auf die hier anzubringende, weit größere Korrektion und unter Berücksichtigung der Gefahr erwarten ließ, daß aus dem überschüssigen Natrium-Malonsäureester Spuren von Natriumhydroxyd oder -carbonat entstanden sein konnten.

Wir verhehlen uns nicht, daß die im Voranstehenden mitgeteilten Zahlen keinen Beweis dafür darstellen, daß unsere Annahme hinsichtlich der Existenz und der Zusammensetzung des Additionsproduktes zutreffend ist; denn die von uns analysierte Substanz war lediglich ein nicht weiter gereinigtes Reaktionsprodukt, das weder krystallisierte, noch irgend ein anderes Kriterium für seine Einheitlichkeit darbot. Immerhin lassen diese Zahlen jedoch darüber keinen Zweifel, daß die Menge Trijod-brom-dinitro-benzol, die bei der Einwirkung des Natrium-Malonsäureesters in Lösung geht, genau der theoretisch zu erwartenden gleich ist, und daß auch der Betrag an Natrium-Malonsäureester, der durch das Trijod-brom-dinitro-benzol in Lösung gebracht wird, sich hiervon selbst im ungünstigsten Fall um nur wenig mehr als 1 % unterscheidet. Aus diesen beiden Tatsachen ergibt sich ein beweiskräftiges Material für die reale Existenz der Verbindung $C_6H_5OOC.CHJ.C[C_6J_2Br(NO_2)_2](ONa)(OC_2H_5)$.

Wir hoffen zwar, wie schon erwähnt, diese Substanz noch im Zustande unzweifelhafter Reinheit zu erhalten; wenn dies aber nicht möglich sein sollte, so werden wir ähnliche Analysen, wie die weiter oben mitgeteilten, noch mit einer Reihe von analogen Additionsverbindungen ausführen, und wir zweifeln nicht, daß es uns gelingen wird, auf diesem Wege soviel Beweismaterial heranzuschaffen, daß unsere Hypothese nicht mehr angreifbar erscheint.

Ein anderer Teil unserer Theorie, der sich experimentell ebenfalls beweisen lassen muß, ist die Verknüpfung des Restes $C_6J_2Br(NO_2)_2$ mit dem Komplex $>C(ONa)(OC_2H_5)$, und zwar aus dem Grunde, weil er negativer als das Jod ist. Im Hinblick hierauf beabsichtigten wir, die Einwirkung von Benzol-sulfonsäurechlorid auf Natrium-Malonsäureester zu untersuchen, wobei wir erwarteten, daß sich der Rest $.SO_2.C_6H_5$ negativer erweisen würde als das Chlor,

so daß im Einklang mit unserer Theorie bei der Reaktion benzolsulfinsaures Natrium und *symm.* Äthan-tetracarbonsäureester entstehen müßten. Die Durchsicht der Literatur zeigte uns indessen, daß Kohler und Mac Donald¹⁾ bei der Umsetzung von Natrium-Malonsäureester mit *p*-Toluol-sulfonsäurechlorid bereits *p*-toluolsulfinsaures Natrium und Äthan-tetracarbonsäureester erhalten und so eine überraschende Bestätigung unserer Theorie erbracht haben.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, den Einfluß zu untersuchen, den wechselnde Negativität in den beiden Teilen eines Säurehaloids auf den Verlauf analoger Reaktionen ausübt, und wir hoffen, hierbei noch weiteres Beweismaterial zugunsten unserer Theorie zu gewinnen.

Harvard University, 23. Oktober 1912.

9. Richard Meyer und Otto Fischer: Spektrographische Studien in der Triphenylmethan-Gruppe.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. November 1912.)

Vor etwa Jahresfrist²⁾ haben wir Mitteilung gemacht über die Absorptionsspektren von Alkalisalzen der Phthaleine und verwandter Verbindungen im sichtbaren und ultravioletten Bereich. Wir hofften, dadurch der Frage nach der Ursache der bekannten Tatsache experimentell näher zu kommen, daß nur solche chinoiden Verbindungen der Triphenylmethan-Reihe wahren Farbstoff-Charakter besitzen, welche außer der chromophoren Chinongruppe mindestens eine auxochrome Gruppe in *para*-Stellung zum Methan-Kohlenstoffatom enthalten. Für dieses zunächst rein empirisch aufgefundene Gesetz hat Adolf Baeyer durch seine Vibrations-Hypothese eine theoretische Erklärung versucht³⁾. Es war aber zu bedenken, daß die empirische Regel im wesentlichen aus der Erfahrung der Farbstoff-Chemiker abgeleitet war; spektroskopische Beobachtungen lagen nur ganz vereinzelt vor, und sie erstreckten sich nur auf den sichtbaren Teil des Spektrums.

Wir haben mit Hilfe eines Quarz-Spektrographen⁴⁾ die Untersuchungen auf den ultravioletten Bezirk ausgedehnt. Dabei ergab

¹⁾ Am. 22, 227.

²⁾ B. 44, 1944 [1911].

³⁾ A. 354, 163 [1907].

⁴⁾ Dieser Apparat war aus den Mitteln der an der Braunschweiger Technischen Hochschule bestehenden Nitzschke-Stiftung angeschafft.