

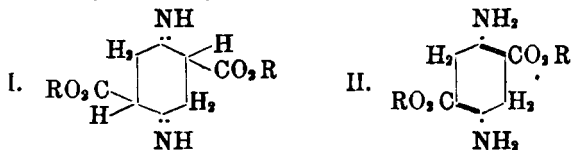
156. Hugo Kauffmann: Über die Desmotropie von Derivaten des Succinylo-bernsteinsäureesters.

(Eingegangen am 5. Juli 1915.)

1. Durch Einwirken mit Ammoniak auf Succinylo-bernsteinsäure-ester erhielt vor etwa 30 Jahren Baeyer ein schön krystallisierendes Produkt, welches sich durch chromgelbe Farbe¹⁾ auszeichnet, und welches er ursprünglich als das Imin des Succinylo-bernsteinsäureesters, später aber wegen der Farbe als den *p*-Diamino- $\Delta^{1,4}$ -dihydro-terephthalsäureester auffaßte²⁾. Weitere Aufklärungen erfuhr die für die Farbenchemie sehr interessante Substanz durch Jahre hindurch nicht, und auch die Betrachtungen von Bogert und Dox³⁾, welche sie wieder als Imin ansprachen, waren nicht imstande, die Zweifel zu beseitigen.

Erst in neuester Zeit kam man einen Schritt weiter und zwar dank den schönen Erfolgen, welche die von Hans Liebermann⁴⁾ ausgeführten Untersuchungen zutage förderten. Liebermann untersuchte nicht nur den Äthyl-, sondern auch andere Ester und vermochte neben den farbigen Produkten auch weiße zu gewinnen, die trotz der Verschiedenheit der Farbe die gleiche Zusammensetzung besitzen und daher von ihm als Isomere aufgefaßt werden. Die beiden Formen lassen sich in einander umwandeln; die farbige geht in die farblose durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Kali über; die Rückverwandlung in die farbige Form vollzieht sich durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, ferner in Phenollösung bei 50° und schließlich beim Belichten der Lösungen in organischen Solvenzien.

Liebermann betrachtete die eine Form als das Imin des betreffenden Succinylo-bernsteinsäureesters und die andere als den entsprechenden desmotropen *p*-Diamino- $\Delta^{1,4}$ -dihydro-terephthalsäureester. In einem Briefwechsel, der sich zwischen uns beiden entspann, schloß er sich meiner Vermutung an⁴⁾, daß die farblosen Formen die Imine (Formel I) und die farbigen die Dihydroderivate der Diamino-terephthalsäureester (Formel II) seien:



¹⁾ Farbe des neutralen chromsauren Kaliums. B. 19, 429 [1886]

²⁾ v. Baeyer und v. Brüning, B. 24, 2699 [1891].

³⁾ Am. Soc. 27, 1127 [1905]; C. 1905, II, 1239.

⁴⁾ A. 403, 272 [1914].

Gegen diese Formulierung, obgleich ich für sie eintrat, hatte ich ein Bedenken, welches mir zur Veranlassung wurde, die fraglichen Stoffe aus eigener Erfahrung genau kennen zu lernen. Daß ein Stoff von der Iminformel farblos sein muß, ergibt sich nach den Regeln der Farbenchemie daraus, daß die in ihm enthaltenen chromophoren Doppelbindungen einander nicht konjugiert sind. Daß hingegen Substanzen, welche als *p*-Diamino-dihydro-terephthalsäureester die Kette $H_2N.C:C.CO_2R$ enthalten, welche sonst noch keine Farbe hervorruft, so intensiv farbig sein sollten, mußte Befremden erregen. Als Einwand wäre vielleicht geltend zu machen, daß die Kette zweimal zugegen ist und daß, obgleich die farbneutralen Methylengruppen sich dazwischen schieben und die gegenseitige Konjugation der Ketten verhindern, dennoch das doppelte Vorhandensein die Verschiebung der Absorption ins sichtbare Spektrum bewirke. Hr. Liebermann hatte die große Freundlichkeit, mir eine größere Anzahl schöner Präparate zur Verfügung zu stellen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

2. Die Untersuchung hat die Frage in höchst einfacher, aber unerwarteter Weise gelöst. Das Produkt Baeyers ist noch nicht rein; in reinem Zustande ist die Substanz weder chromgelb noch überhaupt farbig und zeigt auch keine sichtbare Fluoreszenz. Nur die von Liebermann entdeckte weiße Form ist eine einheitliche Substanz. Die gelbe Form ist genau die gleiche, aber noch verunreinigte Substanz. Hiernach existieren die in der Literatur beschriebenen farbigen Formen überhaupt nicht, und die durch die obige Formulierung gekennzeichnete Desmotropie kommt für sie von ganz allein in Wegfall. Nur die farblosen Formen existieren; welche Konstitution sie haben, lasse ich einstweilen dahingestellt.

Die durch Einwirkung von Ammoniak oder ebenso von primären Aminen auf Succinylo-bernsteinsäureester entstehenden Produkte sind angefärbt durch einen intensiv farbigen Stoff, der möglicherweise mit ihnen isomorph ist, da er sich durch Krystallisation, übrigens auch mit Tierkohle nicht entfernen ließ. Man muß seine Bildung von vornherein vermeiden, und dies geschieht dadurch, daß man den Luftsaurestoff sorgfältigst fernhält. Der verunreinigende Stoff ist nämlich nichts anderes als der entsprechende Diamino-terephthalsäureester, welcher schon durch Spuren von Sauerstoff aus den sehr oxydablen Substanzen entsteht und sich leicht durch seine Fluoreszenz zu erkennen gibt. Selbst beim Umkrystallisieren ist der Zutritt der Luft zu verhindern, da sonst gleich wieder, vor allem in Eisessig, Anfärbung auftritt.

Nach der Vorschrift von Baeyer erhitzt man 1 g Succinylo-bernsteinsäureäthylester 1 Minute lang mit der 10-fachen Menge Ammoniumacetat; man erhält dabei, wie ich fand, sehr ungleichmäßige Produkte; bald sind sie heller, bald sind sie tieferfarbig und häufig enthalten sie noch unveränderten Succinylo-bernsteinsäureester. Erhitzt man, um den letzteren sicher ganz umzuwandeln, länger als 1 Minute, so wird die Farbe des Produkts tiefer und zugleich seine Fluorescenz intensiver. Die Schmelzpunkte sind wechselnd und konnten auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht auf 181° gebracht werden; auch der von Liebermann angegebene Schmelzpunkt von 178° wurde nicht erreicht.

Bessere Resultate gab das von Liebermann aufgefundene Verfahren, nämlich Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak. 2 g Succinylo-bernsteinsäureester wurden mit 12 ccm 10-proz. alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei den verschiedenen Versuchen auf 90°, 100° und 110° erhitzt. Die Produkte waren intensiv gelb, aber durchweg hellerfarbig als nach dem Baeyerschen Verfahren; offenbar hatte die in den Röhren befindliche Luft die Anfärbung bewirkt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol ließen sich die Schmelzpunkte auf etwa 177° bringen.

Um den Luftsauerstoff auszuschalten, habe ich auf das Baeyer'sche Verfahren zurückgegriffen und es dahin modifiziert, daß durch das Reaktionsgefäß gleichzeitig Wasserstoff hindurch geleitet wurde. Sofort erhielt man Produkte, die sehr viel hellerfarbig und manchmal fast ganz weiß waren. Vollkommen farblos waren sie allerdings in keinem Falle, und auch bei den bestgelungenen Versuchen trat, wenn man die Krystalle zu dickeren Schichten anhäufte, ein gelblicher Farbenton noch deutlich hervor. Da an den Ausgangsmaterialien okkludierte Luft eine geringe Oxydation bewirkt haben konnte, so wurde bei weiteren Versuchen das Ammoniumacetat, von dem 30—40 g auf 1 g Succinylo-bernsteinsäureester in Anwendung kamen, und das im Reaktionsgefäß direkt aus Eisessig und Ammoniak hergestellt war, vorher im Wasserstoffstrom zum Sieden erhitzt und wieder erstarren gelassen. Der Succinylo-bernsteinsäureester wurde in 10 ccm zuvor ausgekochtem Chloroform gelöst; diese Lösung ließ man durch einen Tropftrichter über das wiedererstarrte Ammoniumacetat fließen und das Chloroform im Wasserstoffstrom verdunsten. Man erhitzte dann, bis alles Ammoniumacetat geschmolzen und das darin herum schwimmende Öl gelöst war und gab nachher zu der erkalteten gelblichen Schmelze unter fortdauerndem Durchleiten von Wasserstoff

80 ccm zuvor ausgekochtes Wasser¹⁾. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln gelang es bis jetzt noch nicht, das Produkt unmittelbar rein weiß zu gewinnen; entweder enthält der angewandte Wasserstoff²⁾ noch Spuren von Sauerstoff, oder spaltet unter den Reaktionsbedingungen das Produkt allmählich Wasserstoff ab. Die erhaltenen Präparate schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, den sie meistens kaum anfärbten, bei 177—178°.

3. Um den Präparaten den letzten Rest von Farbe zu nehmen, habe ich im wesentlichen nach jenem Verfahren gearbeitet, welches Liebermann zur Umwandlung der gelben in die weiße Form anwandte; nur empfiehlt es sich, dabei wieder die Luft fernzuhalten, da andernfalls der Erfolg fraglich wird; auch läßt sich die Menge des Alkalis unbeschadet verringern. 1 g wurde mit 30 ccm Alkohol und 5 ccm *n*-Kalilauge im Wasserstoffstrom eine halbe Stunde lang zu schwachem Sieden erhitzt und dann die Lösung mit 150 ccm zuvor ausgekochten Wassers versetzt, wodurch kleine, weiße Kryställchen ausfielen. Der rein weiße Niederschlag wird rasch abgesaugt, mit wenig ausgekochtem Wasser nachgewaschen und aus Methylalkohol, der im Wasserstoffstrom ausgekocht ist, in einer Wasserstoffatmosphäre umkrystallisiert. Die weißen Nadeln schmelzen bei 178°.

Daß dieses Entfärbungsverfahren nichts mit einer Umlagerung zu tun hat, erkennt man deutlich daran, daß das Alkali den anfärbenden Stoff zwar verändert, ihn jedoch durchaus nicht in einen farblosen verwandelt. Er wird nur abgetrennt und geht als Alkalisalz von Verseifungsprodukten des Diamino-terephthalsäureesters in das wäßrig alkalische Filtrat, das allerdings nahezu farblos ist und so die Täuschung, als ob es nichts enthielte, hervorrufen kann; nach dem Ansäuern gibt es aber an Äther stark farbige Stoffe ab. Um Aufschluß über die Verseifungsprodukte zu gewinnen, habe ich ein intensiv kanariengelbes Präparat der Entfärbung unterworfen; das dabei erhaltene alkalische Filtrat war schwach gelb mit grüner Fluoreszenz und gab nach dem Versetzen mit wenig überschüssiger Schwefelsäure an Äther eine Substanz ab, die diesem gelbe Farbe und starke grüne Fluoreszenz erteilte. Durch einen größeren Überschuß an Schwefelsäure wird der gelbe Stoff wieder dem Äther entzogen, verliert Farbe und Fluoreszenz und geht in Form eines farblosen Salzes in die wäßrige Säure. Auch Lauge entzieht ihn dem Äther; sie färbt sich dabei

¹⁾ Das Auskochen der Lösungsmittel und ebenso das Wiederabkühlen derselben geschah stets in einem Wasserstoffstrom.

²⁾ Der Wasserstoff wurde aus Schwefelsäure und Zink hergestellt und mit einer Indigoküpe gewaschen.

grünfluoreszierend gelb. Diese Eigenschaften sprechen an Hand von Vergleichsbeobachtungen für das Vorliegen von Diamino-terephthalsäure-mono-äthylester. Die wenigen Kryställchen, die der Äther beim Verdampfen hinterließ, reichten leider zur Reinigung und weiteren Untersuchung nicht aus.

4. Die Rückverwandlung der weißen in die gelbe Form, d. h. die scheinbar von selbst eintretende Wiederanfärbung der weißen Präparate wurde unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen näher verfolgt. Die krystallisierten Präparate halten sich in trockenem Zustande lange Zeit ohne erhebliche Veränderung. Von Lösungsmitteln, die zuvor im Wasserstoffstrom ausgekocht sind, werden sie farblos aufgenommen, und die Lösung bleibt, solange Luft ferngehalten wird, farblos. Läßt man nachher das Gefäß offen stehen, so färbt sich die Flüssigkeit bald gelblich und wird fluoreszierend.

Ein besonderer Versuch wurde mit Phenol bei 50° gemacht. Man kann die Phenollösung im Wasserstoffstrom stundenlang erwärmen, ohne daß eine Veränderung sichtbar wird; läßt man aber Luft Zutreten, so färbt sich die Lösung gelb, und wenn man sie kräftig schüttelt, ist sie schon in wenigen Minuten intensiv farbig.

Schmelzversuche haben das gleiche Resultat geliefert. An der Luft erhitzt, schmelzen die weißen Präparate zu einem intensiv gelben Öl, das beim Abkühlen zu orangefarbenen Krusten erstarrt, die beim Umkrystallisieren die gewöhnlichen gelben, fluoreszierenden Präparate ergeben. In einer Wasserstoffatmosphäre dagegen bleibt die Schmelze so gut wie farblos; dickere Schichten erscheinen allerdings etwas gelblich; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol bekommt man jedoch ohne weiteres wieder weiße Krystalle.

5. Um zu erfahren, ob die mit primären Aminen entstehenden Produkte jenen mit Ammoniak sich bildenden analog sind, ließ ich Anilin auf Succinylo-bernsteinsäure-äthylester einwirken. Nach dem von Liebermann ausgearbeiteten Verfahren erhält man bei dieser Einwirkung ein Dianil, das in Gestalt von orangefarbenen Nadeln krystallisiert. Ich lehnte mich im wesentlichen an dieses Verfahren an; nur wurde die Reaktion wieder in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen und jedes der Lösungsmittel vorher ausgekocht. 1 g Succinylo-bernsteinsäureester wurde in einer Mischung von 6 ccm Eisessig und 20 ccm Alkohol gelöst und durch einen Tropftrichter mit einer Lösung von 4 ccm frisch destilliertem Anilin in 6 ccm Eisessig und 12 ccm Alkohol versetzt. Hierauf wurde kurze Zeit zum Kochen erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbte. Nach dem Erkalten in andauerndem Wasserstoffstrom wurden die ausgeschiedenen Krystalle rasch abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen; sie erschienen

sofort fast völlig weiß. Sie wurden aus ausgekochtem Alkohol in einer Wasserstoffatmosphäre umkrystallisiert und in Form von verfilzten Nadelchen gewonnen, die einzeln völlig weiß aussehen und nur bei größerer Anhäufung noch einen ganz schwachen rötlichen Farbenton verraten.

Damit ist gezeigt, daß auch das Dianil in reinem Zustande farblos ist. Der minimale rötliche Farbenton verstärkt sich beim Lagern des Präparats an der Luft und rührt von einer Spur Diphenyl-diamino-terephthalsäureester her, welcher rot ist, und zu welchem sich die Substanz, wie schon Liebermann feststellte, äußerst leicht oxydiert. Die Lösungen des Präparats sind farblos ohne Fluorescenz; beim Schmelzen an der Luft färbt es sich sofort intensiv orangerot. Präparate, die stärker farbig geworden sind, lassen sich durch vorsichtiges Behandeln mit alkoholischem Kali wieder entfärben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, besonders um nachzuforschen, ob sich die Vortäuschung fremder Eigenschaften auch noch auf andere Vertreter aus dem Gebiete des Succinylo-bernsteinsäureesters erstreckt.

157. Ludwig Wolf: Reduktion von Halogenphosphor. I. Über die Einwirkung von Quecksilber auf Halogenphosphor. Darstellung von 100-prozentigem rotem Phosphor ¹⁾.

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Juli 1915.)

Die gebräuchlichen Darstellungen des roten Phosphors gehen alle vom weißen Phosphor als Ausgangsmaterial aus.

Versuche, den roten Phosphor durch Reduktion von Phosphorhalogeniden zu erhalten, sind bis jetzt kaum ausgeführt worden. Nach älteren Mitteilungen von Michaelis ²⁾, von Krafft und Neumann ³⁾ entstehen allerdings geringe Mengen von rotem Phosphor, wenn man Arsen, Antimon oder Wismut auf Phosphortrichlorid einwirken läßt. Einer eingehenden Untersuchung wurde jedoch das Reaktionsprodukt, der rote Phosphor, niemals unterworfen.

¹⁾ L. Wolf, Reduktion von Halogenphosphor. Dissert., Techn. Hochschule Berlin [1915]. D. R.-P. angem.

²⁾ Jenaische med. Natur. 7, 10; J. pr. [2] 4, 449; J. 1871, 249.

³⁾ B. 34, 565 [1901].