

krinsäurelösung, wobei es ausfällt. Es wurde zur Analyse aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Braune Nadeln vom Schmp. 165°.

0.1069 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{18}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 15.56. Gef. N 16.08.

Anlagerungsprodukte von Benzoyl- und Acetylchlorid
an Cyclo-äthyliden-tetrahydro-diindolyl.

Man löst die Base in Benzoylchlorid auf und läßt einige Zeit stehen. Es scheiden sich gelbe Krystalle ab, die aus Methylalkohol und Essigester umkrystallisiert werden. In Wasser leicht ohne Zersetzung löslich, werden sie bei Zusatz von Natronlauge wieder zersetzt.

0.1112 g Sbst.: 8.45 ccm N (16°, 750 mm). — 0.0800 g Sbst.: 0.0034 g Cl (nach Dennstedt).

Ber. N 8.43, Cl 5.33.

Gef. » 8.70, » 4.24.

Die Acetylchlorid-Verbindung ist in entsprechender Weise darstellbar und zeigt dieselben Reaktionen.

216. J. Lifschitz: Zur Kenntnis der Chinhydrone. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. August 1916.)

Gelegentlich einer Studie über die farbigen Salze aus *p*-Nitrobenzylcyanid teilten F. Jenner und der Verfasser¹⁾ die Durchlässigkeitskurven einiger alkoholischer Lösungen von Benzochinhydron mit. Obgleich diese Lösungen, wie natürlich auch uns bekannt war — und aus der Unstimmigkeit von Beers Gesetz deutlich aus der betreffenden Tafel hervorgeht —, ein Gleichgewicht enthalten, schien es auffallend, wie sehr sich die Lichtabsorption des Chinhydrons danach von der der Farbstoffe einerseits, derjenigen der halochromen und *meri*-chinoiden Additionsverbindungen andererseits unterschied. Wir bemerkten schon damals, daß dieses Resultat in Widerspruch mit der von P. Pfeiffer²⁾ aufgestellten Theorie zu stehen scheine, wonach bekanntlich alle diese Stoffe als Chromophor einzelne stark ungesättigte Atome enthalten sollen. Danach wäre auch bei den Spektren aller dieser Stoffe eine charakteristische Analogie zu erwarten gewesen.

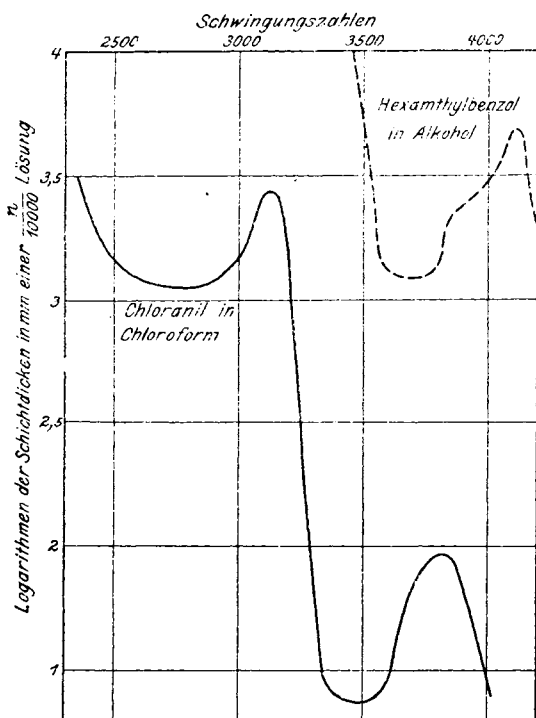
¹⁾ J. Lifschitz und F. W. Jenner, B. 48, 1730 [1915].

²⁾ P. Pfeiffer, A. 404, 1.

Inzwischen hat A. Hantzsch¹⁾ darauf hingewiesen, daß zwischen den *meri*-chinoiden Salzen und den molekularen Additionsverbindungen vom Typus des Chinhydrons weitgehende optische Verschiedenheiten bestehen und Annahmen über die Konstitution der ersteren ausgesprochen.

Bei einer eingehenden, gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. H. Lourić seit längerer Zeit durchgeführten Untersuchung über die optischen Eigenschaften der verschiedenen Additionsverbindungen, haben wir auch eine Anzahl von Chinhydronen untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die Verhältnisse beim Benzochinhydron keineswegs bei allen oder auch nur dem überwiegenden Teile aller Chinhydronen anzutreffen sind. Wir möchten als besonders geeigneten Beleg hierfür die Eigenschaften des Chinhydrons aus Chloranil und Hexamethylbenzol denen des Benzochinhydrons gegenüberstellen.

Tafel I.



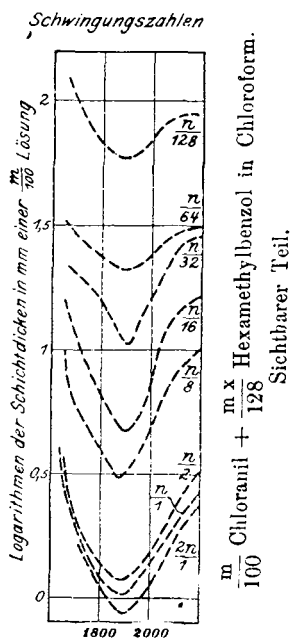
Tafel I gibt zunächst die Kurven der reinen Komponenten in Alkohol bzw. CHCl_3 .

¹⁾ B. 49, 511 [1916].

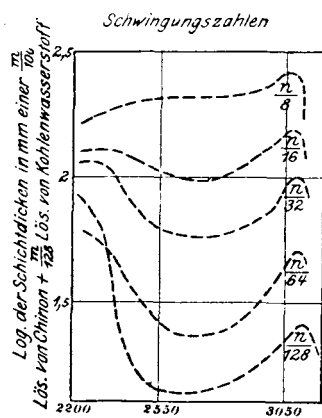
Tafel II die von $\frac{m}{128}$ Chloroformlösungen des Chinons mit verschiedenen, beigeschriebenen Mengen des Kohlenwasserstoffs im sichtbaren Spektrum.

Tafel III die entsprechenden Kurventeile im Ultraviolett¹⁾.

Tafel II.



Tafel III.



$\frac{m}{100}$ Chloranil in Chloroform, mit wachsenden Mengen Hexamethylbenzol. Ultravioletter Teil.

Der Übersichtlichkeit halber wurde in Tafel II und III folgende Darstellung benutzt. Als Ausgangslösung diente beide Male eine Lösung von $\frac{m}{100}$ Tetrachlor-chinon + $\frac{m}{128}$ Hexamethyl-benzol. In Tafel II ist der jeweilige Gehalt an Kohlenwasserstoff nicht berücksichtigt, wohl aber in Tafel III. Um die entsprechenden Kurventeile an einander zu fügen, subtrahiere man daher von den Ordinaten in Tafel III so oft 0.3 (= log 2), als der Quotient aus beigeschriebener Konzentration und $\frac{n}{128}$ ergibt. Die Kurve für $\frac{n}{64}$ liegt also um 0.3 Einheiten tiefer.

¹⁾ Aufgenommen mit einem Zeißschen Universalspektrographen für Glas- und Quarzoptik. Platten: für sichtbaren Teil Lumière panchromatisch, im Ultraviolett Agfa-Chromo. Als Lichtquelle wurde bezüglich Kohle- und Eisenbogenlicht verwandt. Für die kleinen Schichtdicken benutzen wir planparallele Quarzeuvetten von Zeiß, Jena.

Bei Zusatz von Hexamethylbenzol zur Chloranillösung tritt ein neues Band, das »Chinhydronband« auf, das bei um so kleineren Schichtdicken erscheint, je größere Überschüsse von Kohlenwasserstoff vorhanden sind. Bei 2 Mol. Hexamethylbenzol — der höchsten uns erreichbaren Konzentration — gibt die Intensität derjenigen der Farbstoffbanden kaum nach, ohne daß das Gleichgewicht praktisch vollkommen erreicht sein dürfte.

Gleichzeitig verflacht, wie Tafel III lehrt, das Chloranilband mit wachsendem Zusatz von Kohlenwasserstoff immer mehr und konnte schon bei $\frac{n}{16}$ Hexamethylbenzol-Zusatz kaum mehr charakteristisch aufgenommen werden. Bei noch höheren Konzentrationen wird es mehr und mehr völlig überdeckt durch die übergreifenden, benachbarten Allgemeinabsorptionen.

Man kann hier also mit größter Anschaulichkeit die Verschiebung des Gleichgewichts $\text{Chinhydron} \rightleftharpoons \text{Chinon} + \text{Kohlenwasserstoff}$ optisch verfolgen, da die entsprechenden Banden an verschiedenen Stellen des Spektrums liegen. Die scheinbare Verschiedenheit der optischen Verhältnisse beim Benzochinhydron erklärt sich sehr einfach aus der zufälligen Nähe der Eigenfrequenzen von Additionsprodukt und Chinon, derzufolge eine Überlagerung der entsprechenden Banden auftritt.

Dies folgt übrigens rein theoretisch aus der Gestalt der Benzochinhydron-Kurven insofern, als Wendepunkte in Durchlässigkeits- oder Absorptionskurven nur als durch Überlagerung verschiedener Banden entstanden gedeutet werden können. Es ist daher stets eine Zerlegung in Partialkurven in derartigen Fällen angezeigt.

Es sei bemerkt, daß bei den verschiedenen Chinhydronen eine ganze Reihe von Abstufungen in optischer Hinsicht aufgefunden wurden. So geben die Produkte aus Dichlorchinon mit Hexamethylbenzol ähnliche Resultate wie der mitgeteilte Fall, die aus Anthrachinon und Hydrochinon andererseits eine noch weniger charakteristische Modifikation der Kurve, wie sie bei Benzochinhydron vorlag.

Die enorme Absorptionsintensität konzentrierter Chinhydronlösungen, die sie den Farbstoffen nahebringt, spricht sehr für die Farbstofftheorie von Pfeiffer; ihr gesamtes optisches Verhalten zeigt, daß zwischen ihnen und den *meri*-chinoiden Salzen aus optischen Gründen kein Unterschied der Konstitution postuliert werden kann. Der Unterschied besteht lediglich in der verschiedenen Beständigkeit der Additionsprodukte in Lösung, deren Gründe wir durch weitere Untersuchung aufzufinden bemüht sind. Auch hinsichtlich dieser Beständig-

keit bestehen bekanntlich, wie Schlenk¹⁾ zeigte, zahlreiche Übergänge zwischen Chinhydronen und *meri*-Chinoiden.

Es sei noch bemerkt, daß die Breite und allfällig geringere Maximalintensität mancher Chinhydronbanden sich zwanglos aus dem Vorhandensein von zwei Stoffen, nämlich Additionsprodukten mit 1 und 2 Mol. benzoider Komponente erklären läßt, deren nahe benachbarten Bänder zusammenfließen.

Wir sind mit dem weiteren Studium dieser Verhältnisse beschäftigt und hoffen in einer späteren, zusammenfassenden Abhandlung auch hierüber eingehend berichten zu können. Gerade der Hinweis von A. Hantzsch auf den Wert, »diese Frage an geeigneteren Versuchsobjekten« zu studieren, gab uns indes Anlaß, schon jetzt über vorstehende Resultate zu referieren. Die Frage nach der Konstitution der Phenazonium- und Acridoniumsalze²⁾ wird natürlich durch unsere Ergebnisse in keiner Weise berührt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

217. Wilhelm Schneider und Johanna Sepp: Äthyl-thioglucoSID³⁾.

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 7. August 1916.)

Während wir eine Reihe von kompliziert zusammengesetzten schwefelhaltigen Glykosiden kennen, in denen der Zucker durch Vermittelung des Schwefels an das Aglykon gebunden ist, — es sei an die natürlichen Senfölglykoside und an die, wenigstens in acetylierter Form hergestellten, Thiourethan-glykoside⁴⁾ erinnert —, sind von einfachen Thioglykosiden bisher nur das Thiophenolglucosid und das Thiophenollactosid⁵⁾ dargestellt worden. Beim Versuch, aliphatische Thioglykoside aus Mercaptanen und Zuckern durch Einwirkung von starker Salzsäure in ähnlicher Weise zu gewinnen, wie sie zur Bildung

¹⁾ A. 368, 271 [1909].

²⁾ A. Hantzsch, l. c.

³⁾ Ich halte es für zweckmäßig, die beiden Schreibweisen »Glykosid« und »Glucosid« in verschiedenem Sinne anzuwenden. Unter »Glykosiden« würde man die Verbindungen aller Zuckerarten mit Alkoholen, Phenolen usw. zu verstehen haben, mit »Glucosiden« würden aber die entsprechenden Abkömmlinge der Glucose im besondern zu bezeichnen sein, so wie man ja auch im einzelnen von Galaktosiden, Rhamnosiden usw. spricht. W. Schneider.

⁴⁾ Wilhelm Schneider und Mitarbeiter, B. 47, 1258, 2218 [1914].

⁵⁾ E. Fischer und Delbrück, B. 42, 1476 [1909].