

sehr gering und jedenfalls nur vorübergehend zu beobachten; deutlich ist er in Aceton, Chloroform und vor allen Dingen in Pyridin. Es herrschen hier offenbar ganz analoge Verhältnisse wie bei den früher beschriebenen, ebenfalls grünen und blauen Formen des Natriumsalzes der Dimethyl-violansäure¹⁾.

Die Dimethyl-iso-imido-violursäure verhält sich Basen und Mineralsäuren gegenüber den bisher beschriebenen so analog, daß von einer Aufzählung der betreffenden Beobachtungen an dieser Stelle abgesehen werden kann.

Interesse verdienen meines Erachtens die farbigen Schwermetall-Komplexe der Violursäure-Reihe, auf die vielleicht in einer späteren Untersuchung in anderem Zusammenhange zurückzukommen sein wird.

Die vorstehend referierten Versuche wurden zum großen Teil durch Hrn. B. B. Hepner und den Verfasser im Chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt, die zuletzt erwähnten konnten aus äußeren Gründen erst fast 2 Jahre später im hiesigen Institute durchgeführt werden.

Groningen, Anorgan.-chem. Laborat. d. Ryks-Universiteit.

191. J. Lifschitz:

Bemerkungen über die Salzbildung aromatischer Nitrokörper.

(Eingegangen am 8. April 1922.)

Vor einiger Zeit berichteten F. W. Jenner und der Verfasser über isomere Salze und Ester aus *p*-Nitro-benzylcyanid²⁾. Die von uns erhaltenen Resultate wurden später durch Opolski, Kowalski und Pilewski in einer Untersuchung über die Salze und Ester der Nitrophenyl-acetonitrile vollkommen unabhängig von uns bestätigt³⁾. Bei dieser Gelegenheit teilen indessen die genannten Forscher weiterhin mit, daß sie auch aus *m*-Nitro-benzylcyanid violette Alkalisalze erhalten konnten, denen sie dann, in vollkommener Analogie zu der von uns für die Salze und Ester der *para*-Verbindung als wahrscheinlich erachteten Formulierung, chinoider Konstitution zuschreiben. Sie glauben damit wahre *m*-Chinoide erhalten zu haben.

Da es bisher ausnahmslos unmöglich gewesen ist, *meta*-chinoide Stoffe zu fassen, habe ich sehr bald nach Erscheinen der erwähnten Abhandlung Hrn. A. Hepner veranlaßt, die Salzbildung des *m*-Nitro-benzylcyanides nochmals zu studieren. Über die Resultate dieser und einiger anschließender Beobachtungen soll hier kurz berichtet werden.

¹⁾ Lifschitz, B. 46, 3233 [1913].

²⁾ B. 48, 1730 [1915].

³⁾ B. 49, 2276 [1916].

Es muß zunächst ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß wir die chinoide Struktur der Salze aus *p*-Nitro-benzylcyanid wesentlich deshalb erwogen, weil sie die einfachste Erklärung der rein chemischen und optischen Verhältnisse erlaubt. Die Untersuchung der Absorptionsspektren zeigte dann, daß eine solche Annahme den spektroskopischen Eigenschaften der Salze und Ester gerecht werden konnte; es ist aber hier, wie fast in allen derartigen Fällen, keineswegs möglich, mittels der Absorptionsspektren die chinoide Struktur direkt zu beweisen. Denn es dürfte schwer fallen, auf Grund der bisherigen Untersuchungen überhaupt eine klare Aussage über die optischen Eigenschaften des so viel genannten »chinoiden« Chromophors zu machen¹⁾.

Da es nun nach aller Erfahrung sehr zweifelhaft erscheinen mußte, daß in den Salzen des *m*-Nitro-benzylcyanides *m*-Chinoide vorliegen könnten, so war damit auch die von uns angenommene Formulierung der nach Opolski und seinen Mitarbeitern so eng analogen *para*-Verbindungen einer Nachprüfung bedürftig geworden.

Bei sorgfältigster Reinigung des *m*-Nitro-benzylcyanids gelang uns indessen die Reproduktion der Versuche von Opolski, Kowalski und Pilewski unter keinen Umständen; wir glauben vielmehr, daß unsere Beobachtungen entschieden gegen die Existenz farbiger Salze aus *m*-Nitro benzylcyanid überhaupt sprechen.

Das *m*-Nitro-benzylcyanid wurde einerseits aus dem Chlorid hergestellt, andererseits durch sorgfältiges Reinigen von Kahlbaum'schem Präparat gewonnen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Ligroin wurde, ohne Rücksicht auf Verluste, mehrere Male aus 50-proz. wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Das fast schneeweiße, bei 62° schmelzende Präparat wurde zu aller Sicherheit noch analysiert und das Absorptionsspektrum aufgenommen, das indessen keine besonderen Eigentümlichkeiten von Interesse aufwies.

Eine alkoholische Lösung des so bereiteten Nitrils liefert, im Gegensatz zur *para*-Verbindung²⁾, allerhöchstens eine ganz schwache Gelbfärbung, die erst beim Stehen rötlich, grünlich und schließlich schwarzbraun wurde. Das Spektrum einer mit Äthylat versetzten absolut-alkoholischen Lösung zeigt keinerlei charakteristische Banden und nicht die allermindeste Analogie mit dem Spektrum der *para*-Salze. Diese Lösungen verändern sich übrigens so rasch, daß auch bei schnellem Arbeiten schon während der Aufnahme deutliche Absorptionsänderungen

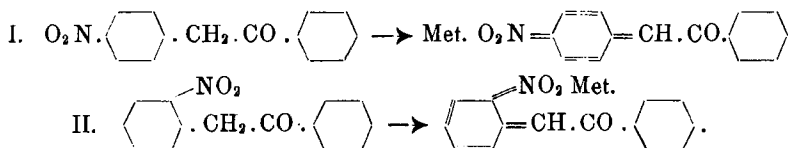
¹⁾ Eine eingehende Diskussion dieses Chromophors hoffe ich, an der Hand neuen experimentellen Materials, demnächst mitteilen zu können; erst dann mag auch auf die Frage nach den Chromophoren der Farbstoffe und Halochromen eingegangen werden.

²⁾ Beim Versetzen mit Alkaliäthylat, bezw. alkoholischem Kali.

zu bemerken sind. Säuert man die Lösungen vorsichtig an, so ist niemals das Spektrum des freien Nitrils wieder zu beobachten. Ebenso wenig gelingt es, aus den gedunkelten Lösungen in verdünntem Alkali einigermaßen reines Nitril zurückzugewinnen. Die Darstellung der festen Salze mittels ätherischen Natrium-äthylats ist uns zwar trotz wiederholter Bemühungen auch nicht gelungen, doch möchten wir nicht bezweifeln, daß dieselben den erwähnten Autoren vorgelegen haben; daß indessen die von ihnen isolierten Stoffe wirklich reine, vor allem in optischer Hinsicht reine Salze darstellten, scheint uns nach den obigen Versuchen kaum möglich. Vermutlich verdanken die Salze von Opol'ski und seinen Mitarbeitern ihre Farbe entweder einer Verunreinigung an *ortho*- oder *para*-Verbindung¹⁾ oder Zersetzungsprodukten, die offenbar bei der Einwirkung von Alkali auf die *meta*-Verbindung entstehen. Daß diese Zersetzung tatsächlich eintritt, haben diese Forscher übrigens auch bemerkt.

Bei dieser Gelegenheit möge daran erinnert werden, daß das *p* Nitrobenzylcyanid und ebenso alle analog salzbildenden Nitrokörper mit alkoholischem Äthylat direkt die reine Salzfarbe liefern. Die Erwägung Opol'skis und seiner Mitarbeiter, daß die von uns erhaltenen Alkalisalze vielleicht weniger rein waren als nach der von ihnen angewandten Methode, ist vollkommen unrichtig. Denn auch jene Forscher erhalten durch doppelte Umsetzung ihrer Alkalisalze etwa mit Silbernitrat keine reinen Silbersalze. Sie finden bei der Analyse ihres violetten Silbersalzes 39.21% (eine Bestimmung!), statt ber. 40.13%; wir erhielten 38.99% und 39.14%, also mindesten so gut stimmende und zuverlässige Werte wie die genannten Forscher; können uns aber nicht so leichtem Herzens mit diesen Werten zufrieden geben und das Präparat für rein ansehen wie sie.

Die Zersetzlichkeit der farbigen Salze aus aromatischen Nitrokörpern ist nicht genug zu betonen. Ein sehr interessantes Beispiel dieser Art fanden wir bei den Nitro desoxybenzoinen (I. und II.). Die beiden Isomeren werden nebeneinander in einem je nach der Temperatur wechselnden Verhältnis gewonnen, in reiner Form sind sie fast farblos. Schon Golubieff beobachtete, daß die *para*-Verbindung eine rote, die *ortho*-Verbindung eine blaurote Farbe mit Alkali gebe. Diese Farbe rührt von einer Salzbildung her, ganz analog der beim Nitrobenzylcyanid:



¹⁾ Es ist in der Tat sehr schwierig, die *m*-Verbindung von beigemengtem *o*- bzw. *p*-Isomeren zu befreien.

Es gelang uns indes in keiner Weise, die Salze zu isolieren, besonders deshalb, weil diese in Lösung und auch in allerdings rohem, unreinem Zustande sich in gelblich gefärbte, recht gut charakterisierte Stoffe umwandeln, die weder Alkali enthalten, noch mit Alkali Farbe geben. Vermutlich hat man in ihnen Kondensationsprodukte des Desoxy-benzozins zu erblicken. Die spektroskopische Untersuchung der farbigen Lösungen ergab eine ähnliche Absorptionskurve wie bei den Nitrobenzylcyanid-Salzen. Auch in diesem Falle bleibt kaum eine andere als die chinoid Formulierung der Salze übrig, die de-halb oben angewendet worden ist. Nachdem sich die gefährliche Konsequenz *meta*-chinoider Analoga durch unsere Versuche hat beheben lassen, tragen wir keinerlei Bedenken gegen diese Auffassung.

Die Versuche wurden bereits 1917 im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt, ihre Publikation hat sich aus äußeren Gründen sehr verzögert.

Groningen, Anorgan.-chem. Laborat. d. Ryks-Universiteit.

192. Ernst Kleucker: Über Kondensationen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zimtaldehyd und mit Furfurol.

[Aus d. Chem. Institut d. ehemals deutschen Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg i./E.]

(Eingegangen am 13. März 1922.)

In mehreren, auf Veranlassung von Thiele ausgeführten Arbeiten¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich *o*- und *p*-nitro-substituierte Benzal- und Benzylchloride mit aromatischen Aldehyden zu Glyciden kondensieren lassen. Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Dr. Thiele habe ich diese Reaktion auf Zimtaldehyd und Furfurol ausgedehnt und so Körper hergestellt, die zum Typ der noch kaum bekannten α,β -ungesättigten Glycide gehören. Dankbar werde ich mich immer meines hochverehrten, leider allzu früh verstorbenen Lehrers Hrn. Prof. Dr. J. Thieles erinnern, der mich während dieser Untersuchungen freundlichst mit Ratschlägen unterstützte. Ebenso danke ich Hrn. Prof. Dr. E. Wedekind für sein wohlwollendes Entgegenkommen, wodurch er mir den Abschluß dieser Arbeit²⁾ ermöglichte.

¹⁾ Fred Barrow, Inaugural-Dissertation, Straßburg i./E. 1909; Hans Hatzig, Inaugural-Dissertation, Straßburg i./E. 1909; Otto Chrzescinski, Inaugural-Dissertation, Straßburg i./E. 1911.

²⁾ Ernst Kleucker, Inaugural-Dissertation, Straßburg i./E. 1918 (November). Durch Beschluß der mathem.-naturwissenschaftl. Fakultät wurde die Drucklegung erlassen. Die zum größten Teil in den Jahren 1911 und 1912 ausgeführte Arbeit wurde im Herbst 1918 nach Unterbrechung durch Tätigkeit als Assistent und im Feld soweit möglich abgerundet.