

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1925.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

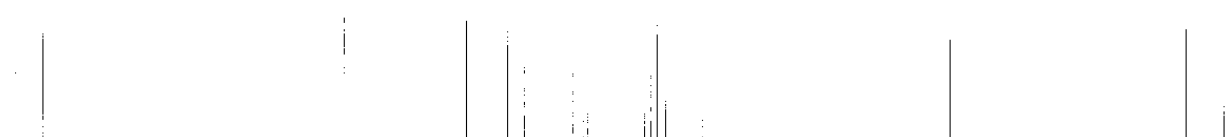
7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 109

Volume 72

***Berlin* 1925**



VI

~~2718~~

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

GEGRÜNDET
VON
OTTO LINNÉ ERDMANN.



BAND 217.

LEIPZIG, 1925.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

CPm 127

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

**J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW**



BAND 109.

LEIPZIG, 1925.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“
bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius
Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 109.

(Neue Folge.)

Erstes bis fünftes Heft.

(Januar 1925.)

	Seite
K. Brand: Zur Kenntnis der Halochromie bei Triphenylmethan- und Azoverbindungen. Gleichzeitig X. Mitteilung: Über Thiophenole und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen. (Nach gemeinsamen Versuchen mit O. Stallmann, W. Groebe und H. Stein)	1
Paul Pfeiffer: Versuche zur Darstellung metakondensierter Ringsysteme in der aromatischen Reihe. (Experimentell bearbeitet von E. Prah, W. Fitz und W. Stoll).	41
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.	
I. Otto Fischer, Emil Diepolder† und Edgar Wölfel: Zur Kenntnis substituierter γ -Aminochinoline	59
II. Otto Fischer, Alfred Müller und Anton Vilsmeier: Über die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Methyl-(Äthyl)-acetanilid. Synthesen von γ -Chlorisochinocyaninen	69
Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.	
J. Tröger und E. Dunker: Über die Kondensation von Oxy- und Methoxychinaldinen sowie α -Oxylepidin mit aromatischen Aldehyden	88

	Seite
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.	
K. v. Auwers und K. Möller: Über Bildung und spektrochemisches Verhalten hydrierter Naphthalinderivate .	124
Mitteilungen aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.	
Hans Schmalfuß und Kurt Kalle: Ein Apparat zum Einengen besonders empfindlicher Lösungen . . .	153
Hans Schmalfuß und Max Wetzel: Über Grignardierungen bei Gegenwart von Wasser	158

Sechstes bis achttes Heft.

(Februar 1925.)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.	
E. Wedekind, M. Miller und Cl. Weinand: Über die Einwirkung von Triäthylamin auf die Chloride der Adipinsäure und β -Methyladipinsäure	161
Heinrich Rheinboldt und Hans Roleff: Über die reduzierende Wirkung der Organomagnesiumhalogenide . .	175
Paul Pfeiffer: Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie. IV. (Experimentell bearbeitet von E. Kalkbrenner und H. Behr†).	191
Wilhelm Steinkopf und Rista Bessaritsch: Über Molekülverbindungen von Jodoform mit quartären Salzen. 2. Mitteilung	230
J. Klimont: Zur Konfiguration der höheren aliphatischen ungesättigten Säuren und deren Salze	265

Neuntes bis elftes Heft.

(April 1925.)

Mitteilung aus den chemischen Instituten von Erlangen und Bonn.	
Walther Dilthey: Beiträge zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe	273
W. König und W. Meier: Über Thio- und Oxocyanine. (6. Mitteilung über Cyaninfarbstoffe)	324

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß und Hans Werner: Schüttelbirne zum Eindampfen stoßender Flüssigkeiten bei vermindertem Druck.	345
Wilhelm Steinkopf: Apparatives aus dem Laboratorium .	347
K. v. Auwers: Berichtigung	352

Zwölftes Heft.

(April 1925.)

K. Brand und O. Loehr: Über die Oxydation von Diphen-succindandion-9,12 zu Phthalsäure und Benzil-o,o'-dicarbonsäure. (VII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe).	353
K. Brand und O. Loehr: Über Dinitro-diphen-succindandion-9,12. (VIII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe).	359
Paul Pfeiffer: Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Säurenatur der Ketoxime“	376





Zur Kenntnis der Halochromie bei Triphenylmethan- und Azoverbindungen.

Gleichzeitig X. Mitteilung:

Über Thiophenole und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen.¹⁾

Von

K. Brand.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit **O. Stallmann**, **W. Groebe**
und **H. Stein**.)

(Eingegangen am 15. September 1924.)

Während die Lösungen von o,o'- und p,p'-Azo-anisol in Eisessig-Schwefel- und -Salzsäure satte rote Farbe zeigen, sehen die Lösungen von o,o'- und p,p'-Azo-phenyl-methylsulfid und -äthyl-sulfid unter denselben Bedingungen tief und satt blau aus. Gemeinsam mit A. Wirsing und mit P. Grobel hat K. Brand²⁾ die Farbträger dieser blauen Lösungen in fester Form dargestellt und analysiert. Ersatz des Azophenoläther-Sauerstoffs durch Schwefel hat also Vertiefung der Farbe bei den halochromen Salzlösungen von Rot nach Blau zur Folge, d. h. Verschiebung der Absorption dieser Lösungen nach dem Gebiete langwelliger Strahlen. In demselben Sinne wirkt Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel in den halochromen Salzen der Methoxytriphenylcarbinole, wie K. Brand gemeinsam mit O. Stallmann, W. Vogt, W. Groebe und

¹⁾ S. vorläufige Mitteilung: Vortrag des Verfassers auf der Hauptversammlung Deutscher Chemiker in Hamburg 1922.

²⁾ Ber. 42, 3463 (1909); 45, 1757 (1912); 46, 820 (1913); 56, 2563 (1923). Hier muß es auf S. 2567 statt o,o'- heißen: p,p'-Azophenyl-äthylsulfid-Silbernitrat.

H. Stein zeigen konnte.¹⁾ Folgende Tabelle gibt darüber Auskunft:

Lösungsmittel: Eisessig-Schwefelsäure. Triphenyl-carbinol: Gelb.

Zahl und Stellung der Substituenten	Methoxy-triphenyl-carbinole	Methylmercapto-triphenyl-carbinole	Dimethylamino-triphenyl-carbinole
o	Kirschrot	Gelbstichig-Grün	Blauviolett
o,o'	Braunviolett	Gelbstichig-Grün	?
o,o',o''	Blauviolett	Gelbstichig-Grün	?
p	Orange	Rotviolett	Orange
p,p'	Rotorange-Dunkelrot	Blaustichig-Grün	Blaustichig-Grün
p,p',p''	Orange-Rot	Blauviolett	Violett

Während die dunkelgrünen bis schwarzen Doppelverbindungen der o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze mit Eisen-3- und Zinn-4-chlorid bisher nur in schmieriger Form erhalten wurden, konnten von den p-Methylmercapto-triphenyl-carbonium-chloriden zum Teil prachtvoll krystallisierende Doppelsalze erhalten werden.²⁾

Da es uns zunächst darauf ankam, die dem Auge sichtbare farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe genau zu verfolgen und mit der der Methoxygruppe und Dimethylaminogruppe zu vergleichen, so haben wir die Molarextinktionen der halochromen Salzlösungen von Azo-anisolen, Azophenylmethylsulfiden, Methoxy-, Methylmercapto- und Dimethylamino-triphenyl-carbinolen mit dem Spektrophotometer von König-Martens für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Das Spektrophotometer war unter Verwendung einer Uviollampe mit einer Kalium-dichromat-Lösung geeicht worden und wurde mit einer Azolampe beleuchtet. Herrn Prof. Dr. Schaum, in dessen Institut das Spektrophotometer zurzeit aufgestellt ist, danke ich herzlichst für die lebenswürdige Gastfreundschaft und die jederzeit freundliche Unterstützung durch seinen erfahrenen Rat.

¹⁾ Ber. 54, 1578 (1921); dies. Journ. [2] 107, 358 und 384; 108, 1 und 19 (1924).

²⁾ Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] 107, 358 und Brand u. Vogt, ebenda S. 384 (1924).

Zur Vervollständigung der erhaltenen Ergebnisse, die in den folgenden Schaulinien dargestellt sind — auf den Abszissen sind die Schwingungszahlen, auf den Ordinaten die Molarextinktionen aufgetragen —, haben wir auch die o- und p-Nitro-, -Azoxy- und -Azo-anisole und -phenylmethyldisulfide in unsere Untersuchungen einbezogen. Doch verzichteten wir auf die Wiedergabe der Absorptionskurven dieser zuletzt genannten Verbindungen, da sie nur kleine Bruchstücke, und zwar wenig charakteristische, der Gesamtabsorption darstellen.

A. o- und p-Nitro-anisol und o- und p-Nitro-phenylmethyldisulfid
(mit Stallmann).

o- und p-Nitro-anisol wurden von Kahlbaum bezogen und vor der Verwendung durch Destillation und Umkrystallisieren gereinigt, o- und p-Nitro-phenylmethyldisulfid wurden nach hier ausgearbeiteten Methoden rein dargestellt.¹⁾ Die Farbe der Nitro-phenylmethyldisulfide ist tiefer als die der Nitro-anisole: o-Nitro-anisol sieht nur schwach gelb, o-Nitro-phenylmethyldisulfid dagegen eigelb aus. Auch der im Sichtbaren liegende, allerdings nur kurze Ast der Absorptionskurven, welche wir von den beiden Nitro-anisolen und Nitro-phenylmethyldisulfiden in Eisessig mit dem König-Martens aufnehmen konnten, zeigte, daß die bathochrome Wirkung der Methylmercaptogruppe größer ist als die der Methoxygruppe.

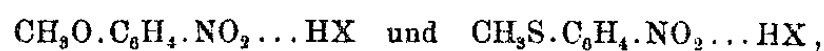
Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die gelbe Farbe der Lösungen sowohl von o- und p-Nitro-anisol, als auch von o- und p-Nitro-phenylmethyldisulfid in Eisessig oder Alkohol auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure tiefer wird: die genannten Nitroverbindungen geben mithin halochrome Lösungen. Die von uns aufgenommenen Absorptionskurven bestätigten den subjektiven Befund. Es geht nicht an, diese Halochromie durch Anlagerung von Säure an die Methoxy- oder Methylmercaptogruppe zu erklären, da eine solche Addition nicht Farbvertiefung, sondern Farbaufhellung zur Folge haben sollte. Denn das o-Nitro-phenyl-dimethyl-sulfonium-methylsulfat sieht in festem Zustande und in Lösung farblos aus — und auch die Lösung des o-Nitro-phenyl-dimethyl-

¹⁾ Vgl. Fußnote auf S. 1.

sulfonium-jodids in Wasser ist farblos —, während das eigelbe Nitro-phenylmethylsulfid auch gelbe Lösungen gibt.¹⁾

Nach Pfeiffer²⁾ zeigen einfache Nitroverbindungen keine Halochromie, wohl aber die den Chalkonen nahestehenden Nitroverbindungen, wie Nitro-styrole und Nitro-stilbene. Und zwar verstärkt ein Eintritt der Methoxygruppe in die Nitroverbindungen die beobachtete Farbvertiefung. In den Nitro-anisolen und Nitro-phenylmethylsulfiden liegen mithin verhältnismäßig einfache Nitroverbindungen mit der Neigung zur Bildung halochromer Lösungen vor. Einen Fall von Halochromie bei einfachen Nitroverbindungen hat schon Hugo Kauffmann³⁾ beschrieben: Benzolsulfo-o-nitroanilid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

P. Pfeiffer²⁾ sieht die Ursache für die Halochromie der Nitroverbindungen in einer Anlagerung der Säure an den Sauerstoff der Nitrogruppe, wodurch ein ungesättigtes, also chromophores Stickstoffatom entstehen soll. Im Sinne von Pfeiffer wäre also die von uns beobachtete Halochromie auf die Bildung von Anlagerungsverbindungen folgender Form zurückzuführen:



in denen die Wirkung des chromophoren Stickstoffatoms durch die auxochromen Methoxy- und noch stärker durch die Methylmercaptogruppen unterstützt wird.

Cherbuliez⁴⁾ gibt den Salzen der Nitroverbindungen Komplexformeln, die für die Salze der Nitro-anisole und Nitro-phenylmethylsulfide folgende Gestalt haben würden:



B. Azoxy-anisole und Azoxy-phenylmethylsulfide (mit Stallmann).

Die verwandten Azoxyverbindungen waren mit besonderer Sorgfalt von beigemischten Azoverbindungen gereinigt worden,

¹⁾ Brand u. Stallmann, Ber. 54, 1578 (1921).

²⁾ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922.

³⁾ Ber. 45, 785 (1912).

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1923, I, 1491; Helv. chim. Acta 6, 281 (1923).

ihre Lösungen gaben daher auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure weder Rot- noch Blaufärbung.¹⁾ Auch an ihnen konnte durch bloßen Augenschein wahrgenommen werden — und diese subjektive Beobachtung fand im Gange des im Sichtbaren liegenden Astes²⁾ der Absorptionskurven eine Bestätigung —, daß die Azoxy-phenylmethyldisulfide etwas tiefer farbig sind als die entsprechenden Azoxy-anisole.

Halochromie konnten wir bei diesen Azoxyverbindungen nicht feststellen, dagegen scheinen aber Azoxy-anisole und -phenylmethyldisulfide von Eisessig-Schwefel- und -Salzsäure chemisch verändert zu werden. Und zwar deutet der sich hierbei vollziehende Wandel der Farbe ihrer Lösungen in Rot bzw. Blau darauf hin, daß sich unter den Umwandlungsprodukten auch Azo-anisole und Azo-phenylmethyldisulfide befinden. Daher gibt denn auch die Lösung von *o,o'*-Azoxy-phenylmethyldisulfid in Eisessig-Schwefelsäure nach einiger Zeit eine Absorptionskurve von ähnlicher Form wie die der entsprechenden Lösung von *o,o'*-Azo-phenylmethyldisulfid (vgl. Tafel A, 3 und 6).

C. Azo-anisole und Azo-phenylmethyldisulfide (mit Stallmann).

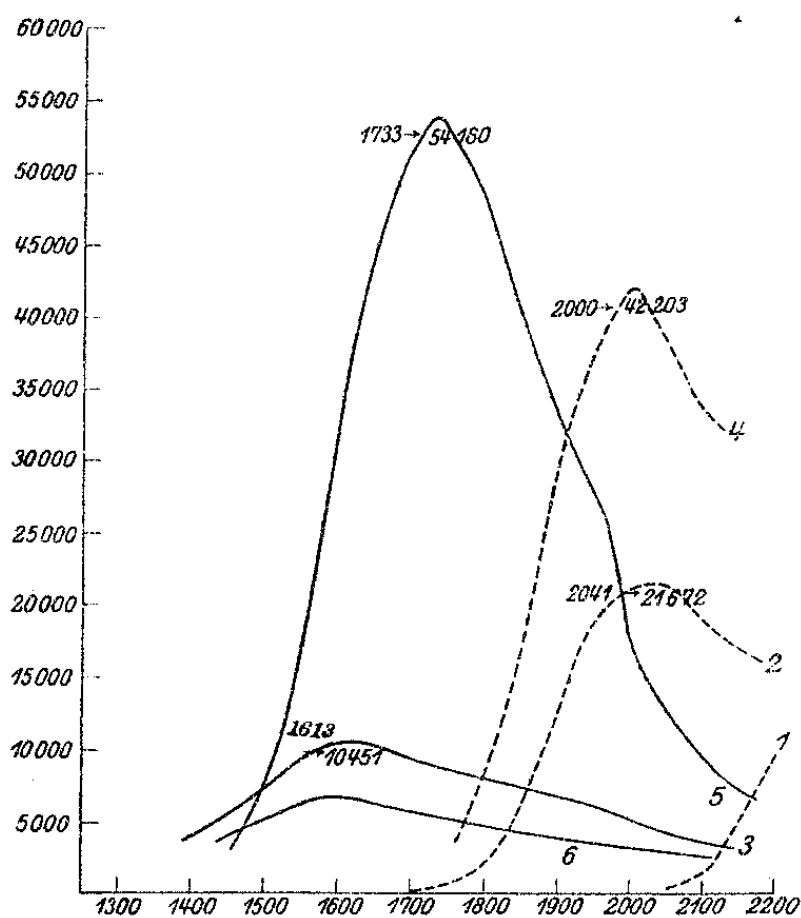
Die nach den hier ausgearbeiteten Methoden und nach Angaben anderer bereiteten Azoverbindungen wurden gegebenenfalls zur Reinigung in konzentrierter Salzsäure gelöst, aus der filtrierten Lösung mit Wasser gefällt und mehrmals umkrystallisiert. Wenn auch die maximale Absorption der Azoverbindungen noch im Ultraviolett liegt, so ließen doch die im Sichtbaren liegenden Absorptionskurventeile die farbvertiefende Wirkung der Methoxy- und Methylmercaptogruppe erkennen.

Sehr scharf aber kommt die auxochrome Wirkung der beiden Gruppen in den halochromen Salzlösungen der untersuchten Azoverbindungen zum Ausdruck (vgl. Tafel A). Während das Absorptionsmaximum einer Azobenzollösung in Eisessig-Salzsäure noch im Ultraviolett zu suchen ist (A, 1), weist die entsprechende Lösung von *o,o'*-Azo-anisol bereits im Grün bei

¹⁾ Nur Azo-, nicht aber Azoxyverbindungen lösen sich mit roter oder blauer Farbe in konzentrierter Salzsäure; vgl. Einleitung.

²⁾ Die Ausdehnung der in dieser Arbeit wiedergegebenen Untersuchungen auf das Ultraviolett ist in Vorbereitung.

$\lambda = 490$, S.Z.¹⁾ = 2041 ein Maximum auf, und in den Eisessig-Salzsäurelösungen von p,p'-Azo-anisol finden wir ein Maximum bei $\lambda = 500$, S.Z. = 2000 (A, 2 und 4).



Tafel A.

1. Azobenzol + Salzsäure.
2. o,o'-Azoanisol + Salzsäure.
3. o,o'-Azophenylmethyldisulfid + Salzsäure.
4. p,p'-Azoanisol + Salzsäure.
5. p,p'-Azophenylmethyldisulfid + Salzsäure.
6. o,o'-Azoxyphenylmethyldisulfid + Schwefelsäure.

Entsprechend der stärker farbvertiefenden Wirkung der Methylmercaptogruppe treten in den Lösungen von o,o'- und p,p'-Azo-phenylmethyldisulfid in Eisessig-Salzsäure Absorptionsmaxima schon im Orange und Gelb auf, bei ersterem etwa

¹⁾ S.Z. = Schwingungszahl. Als Lage der Maxima wurden diejenigen Wellenlängen bzw. Schwingungszahlen angesehen, bei denen wir tatsächlich die größte Molarextinktion der betreffenden Lösung gemessen haben. Sie sind also nicht aus den Kurven entnommen.

bei $\lambda = 620$, S.Z. = 1613, im letzteren etwa bei $\lambda = 577$, S.Z. = 1733 (A, 3 und 5).

Sowohl die Methoxy- als auch die Methylmercaptogruppe erhöhen die Molarextinktion der halochromen Azosalzlösungen in o-Stellung weniger als in p-Stellung, während sie die Farbe in o-Stellung mehr vertiefen als in p-Stellung. Daß die maximale Molarextinktion des salzsauren o,o'-Azo-phenylmethylsulfids geringer ist als die des salzsauren o,o'-Azo-anisols, liegt möglicherweise nur daran, daß unter den benutzten Versuchsbedingungen ersteres stärker in seine Komponenten gespalten war als das letztere.¹⁾ Weitere Untersuchungen bringen hoffentlich eine endgültige Klärung dieser Angelegenheit.

D. Triaryl-carboniumsalze.

a) o-Methoxy- und o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze (mit Stallmann).

o-Dimethylamino-triphenyl-carbinole kamen für die Messungen nicht in Frage, da deren Salze, soweit sie überhaupt farbig sind, nicht beständig sind.²⁾ Die Methoxy-triphenyl-carbinole wurden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren dargestellt.³⁾ Nach verschiedenen Vorversuchen benutzten wir für die Messungen 0,0001 und 0,00005 molare Lösungen der Carbinole in einer Mischung von gleichen Raumteilen Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

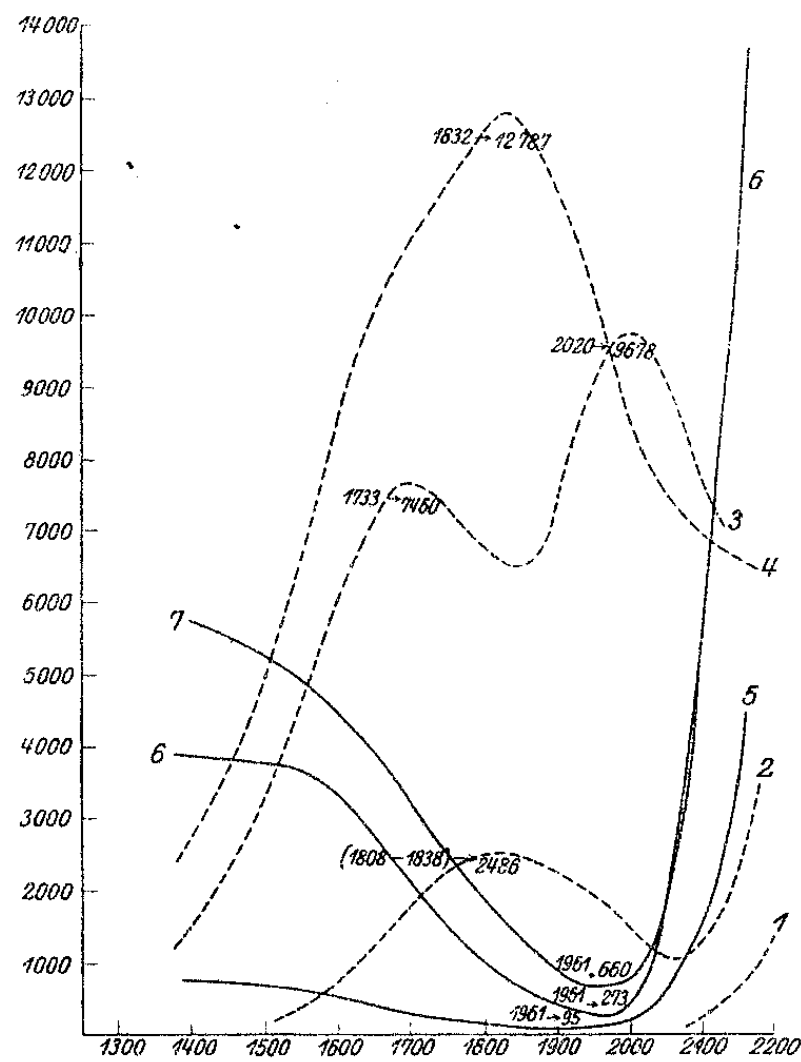
Von der Absorptionskurve des Triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel B, a, 1) springt nur ein kleiner Ast ins Sichtbare hinein, die maximale Absorption liegt bekanntlich im Ultraviolett. Aber schon eine einzige Methoxygruppe in o-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom genügt, um auch im Sichtbaren ein Absorptionsmaximum hervorzubringen, die Lösung von o-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorid zeigt ein solches in Grün

¹⁾ Auch die Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze sind gegen Hydrolyse weniger beständig als die entsprechenden Methoxyverbindungen.

²⁾ A. von Baeyer, Ann. Chem. 354, 152 (1907).

³⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. 35, 1198, 3025, 3027 (1902); 36, 2787 (1903); Bistrzycki u. Herbst, Ber. 35, 3137 (1902); 36, 2334 (1903); A. v. Baeyer, Ann. Chem. 354, 168 (1907); Hugo Kauffmann u. Pannwitz, Ber. 45, 789 (1912).

bei $\lambda = 550$, S.Z. = 1818 (vgl. Tafel B, a, 2). Tritt nun eine Methoxygruppe in o-Stellung auch des zweiten Phenylrestes des o-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorids ein, so folgt eine er-



dem ein zweites bei $\lambda = 495$, S.Z. = 2020, also in kurzwelligem Grün, folgt.

Wird schließlich auch noch eine o-Stellung des dritten Phenylrestes mit einer Methoxygruppe besetzt, so findet eine weitere Steigerung der Molarextinktion nicht mehr statt, wohl aber verschiebt sich unter dem Einfluß dieser dritten Methoxygruppe das zweite, bei $\lambda = 495$ liegende Maximum des o,o'-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids nach dem Platze des ersten, bei $\lambda = 577$ liegenden ersten Maximums hin. Dieses erste Maximum scheint nun entweder unter Überlassung seines Platzes an das ihm folgende zweite Maximum in das Ultrarot abgewandert zu sein, oder aber sich mit dem zweiten Maximum zu einem einzigen vereinigt zu haben. Die von dem Absorptionsbande des o,o',o''-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids bedeckte Fläche (vgl. Tafel B, a, 4) ist größer als diejenige, die das erste Maximum des o,o'-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel B, a, 3) einnimmt, sie schließt auch das Minimum und einen Teil des zweiten Bandes von letzterem ein.

Erheblich stärker bathochrom als die Methoxy- wirkt die Methylmercaptogruppe auf Triphenyl-carboniumchlorid ein. Schon eine einzige Methylmercaptogruppe in o-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom hat eine weit größere Farbvertiefung zur Folge als drei o-ständige Methoxygruppen zusammen. So läßt denn die Absorptionskurve der o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloridlösung (vgl. Tafel B, a, 5) zunächst einen, wohl von einem Maximum im Ultraviolett abfallenden Ast erkennen, der ins sichtbare Violett und Blau hineinragt. Ihm dürfte ein Gelb 2. Ordnung im Sinne von Jean Piccard¹⁾ entsprechen, dem die o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloridlösungen ihren gelbstichigen Farbton verdanken. Von dem bei etwa $\lambda = 510$, S.Z. = 1961 liegenden Minimum steigt die Kurve allmählich wieder an, ohne daß sie aber im Sichtbaren ein Maximum erreicht. Dieses dürfte, nach dem Gange der Kurve zu urteilen, im Ultrarot zu suchen sein. Da die Molarextinktion (= Farbsättigung oder -intensität) der o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloridlösung im langwelligen Strahlengebiet verhältnismäßig gering ist, so kommt in dem Farbton dieser

¹⁾ Ber. 46, 1845 (1913).

Lösung das Gelb 2. Ordnung mehr zur Geltung als in den Lösungen von o,o'-Dimethyldimercapto- und o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorid, die beide über ein etwas satteres Grün verfügen.

Ersatz eines o-ständigen Wasserstoffatoms im zweiten, und weiterhin auch im dritten Phenylreste des o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorids durch die Methylmercaptogruppe vermag das Bild von dessen Absorptionskurve im Sichtbaren nicht wesentlich zu verändern. Wohl sind die aus dem Ultraviolett kommenden Äste in den Kurven des o,o'-Dimethyldimercapto- (vgl. Tafel B, a, 6) und des o,o',o''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel B, a, 7) etwas nach dem langwelligen Spektralgebiete zu verschoben, aber sonst macht sich der Einfluß der zweiten und dritten Methylmercaptogruppe lediglich in einer wesentlichen Erhöhung der Molarextinktion bemerkbar, die in einer satteren Farbe der zuletzt genannten Carboniumsalzlösungen ihren sichtbaren Ausdruck findet. Untersuchung der Gesamtabsorption wird hier nähere Aufklärung bringen.

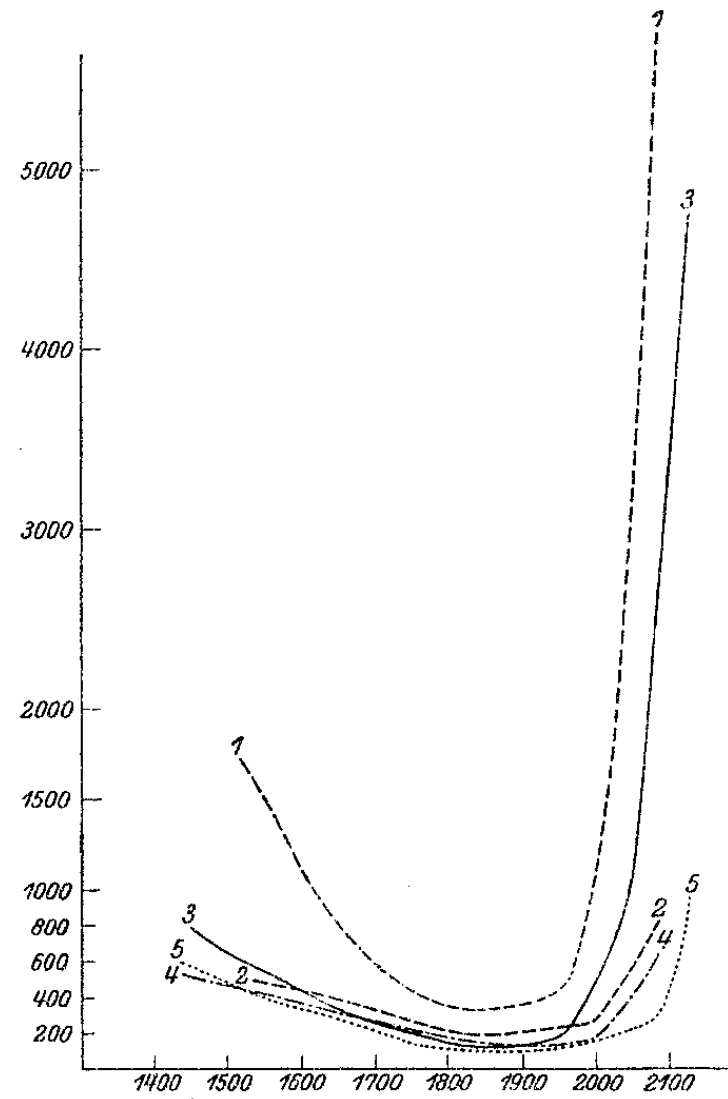
b) 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carboniumsalze (mit Groebe).

Die Bestimmung der Molarextinktion der halochromen Lösungen der drei von Brand und Groebe¹⁾ beschriebenen Methylmercapto-chlor-triphenyl-carbinole stieß auf Schwierigkeiten, da nur die Lösung von 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carbinol in Eisessig auf Zusatz von Salzsäure klar blieb. Die Lösungen der beiden anderen Carbinole trübten sich auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure unter Abscheidung von Niederschlägen, welche die optische Untersuchung verhinderten. Ersatz von Salzsäure durch konzentrierte Schwefelsäure vermochte diese Schwierigkeiten nicht restlos zu beheben, denn die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zunächst bewirkte grüne Farbe der Lösungen von 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlor-triphenyl-carbinol in Eisessig schlug bald in Rot um.²⁾ Die Lösungen der Carbinole in einer Mischung aus gleichen Teilen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 108, 1 (1924).

²⁾ Genau so verhalten sich die Lösungen von o,o'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in Eisessig-Schwefelsäure.

Eisessig und 40% konzentrierte Schwefelsäure enthaltendem Eisessig gestattete nur beim 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carbinol eine störungsfreie Messung; die grüne Farbe der



Tafel B b.

1. 2-Methylmercapto-5-chlor-,
2. 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlor-triphenyl-carbonium-sulfat.
3. 2-Methylmercapto-5-chlor-,
4. 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlor-,
5. 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlortriphenyl-carbonium-perchlorat.

Lösung von 2,2'-Dimethyldimercapto-5,5'-dichlor-triphenyl-carbinol verlor schon nach wenigen Sekunden deutlich an Intensität und verblaßte bald ganz. Auch die Farbstärke der

Lösung von 2,2',2''-Trimethyltrimercapto-5,5',5''-trichlor-triphenyl-carbinol nahm innerhalb von 5 Minuten deutlich ab. An die Genauigkeit der Absorptionskurven auf Tafel B, b, 1 und 2 dürfen daher nur geringe Anforderungen gestellt werden, ihre Bedeutung ist nur qualitativer Natur. Aus diesem Grunde wurden auch Lösungen der drei Carbinole in einer Mischung von gleichen Raumteilen Eisessig und 35% Überchlorsäure enthaltendem Eisessig untersucht¹⁾, die gewonnenen Ergebnisse sind durch die Kurven 3, 4 und 5 auf Tafel B, b wiedergegeben.

In der Form sind die Absorptionskurven der drei Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalze denen der entsprechenden chlorfreien Verbindungen nahezu gleich, doch ist die Molarextinktion bei ersteren geringer als bei letzteren. Die Farbintensität geht bei den Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalzen mit der Zahl der in dem Molekül vorhandenen Chloratome — und damit natürlich auch mit der Zahl der Methylmercaptogruppen — zurück, während die Farbintensität der Lösungen bei den chlorfreien o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen mit der Zahl der Methylmercaptogruppen steigt. Doch kann aus unseren Versuchen absolute Parallelität zwischen Abnahme der Farbintensität mit der Zahl der Chloratome zunächst noch nicht geschlossen werden. Fest steht aber schon jetzt, daß die hypochrome Wirkung des zum Zentralkohlenstoffatom m-ständigen Chlors größer ist als die hyperchrome der o-ständigen Methylmercaptogruppe.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, fällt auch die Beständigkeit der Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalze gegen Hydrolyse mit zunehmender Zahl der im Molekül vorhandenen Chloratome.²⁾ Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Lösungen der Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalze dem Beerschen Gesetze gehorchen.

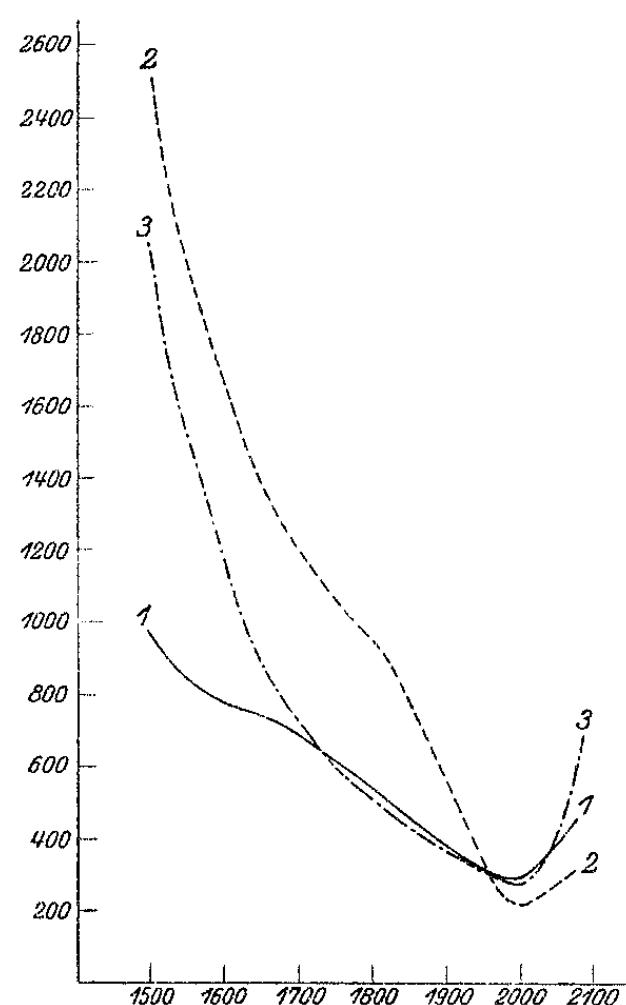
c) o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsalze
(mit Stein).

Die Herstellung von Lösungen der o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsalze bot ähnliche Schwierigkeiten wie die

¹⁾ Erhalten durch Mischen gleicher Raumteile Eisessig und 75 prozentiger Überchlorsäure.

²⁾ Vgl. S. 36.

von Lösungen der Methylmercapto-chlor-triphenyl-carbonium-salze. Die erhaltenen Absorptionskurven der Lösungen in Eis-essig-Schwefelsäure zeigen daher, daß auch hier durch noch nicht erkannte Faktoren die optische Wirkung der Äthylmercaptogruppe verschleiert wird. Deutlich wahrzunehmen ist



Tafel B c.

1. o-Äthylmercapto-,
2. o,o'-Diäthylmercapto-,
3. o,o',o''-Triäthylmercapto-triphenyl-carbonium-sulfat.

aber, daß die Farbintensität der Lösungen von den o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen ganz bedeutend geringer ist als die Farbintensität der Lösungen von den entsprechenden o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen (vgl. Tafel B, c, 1—3).

d) p-Methoxy-, p-Methylmercapto- und p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze (mit Stallmann).

Mit Rücksicht auf die große Farbintensität der halochromen Lösungen der p-substituierten Triphenylcarbinole benutzten wir zur optischen Untersuchung der p-Methoxy- und p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze 0,00005 molare Lösungen der entsprechenden Carbinole in einer Mischung aus gleichen Raumteilen Eisessig und konzentrierter Salzsäure. Malachitgrün und Krystallviolett wurden in mit der fünffachen Menge Wasser verdünntem Eisessig zu 0,00002 molaren Lösungen gelöst, von dem farbschwächeren p-Dimethylamino-triphenylcarbinol¹⁾ stellten wir 0,0002 molare Lösungen in Eisessig-Salzsäure her.

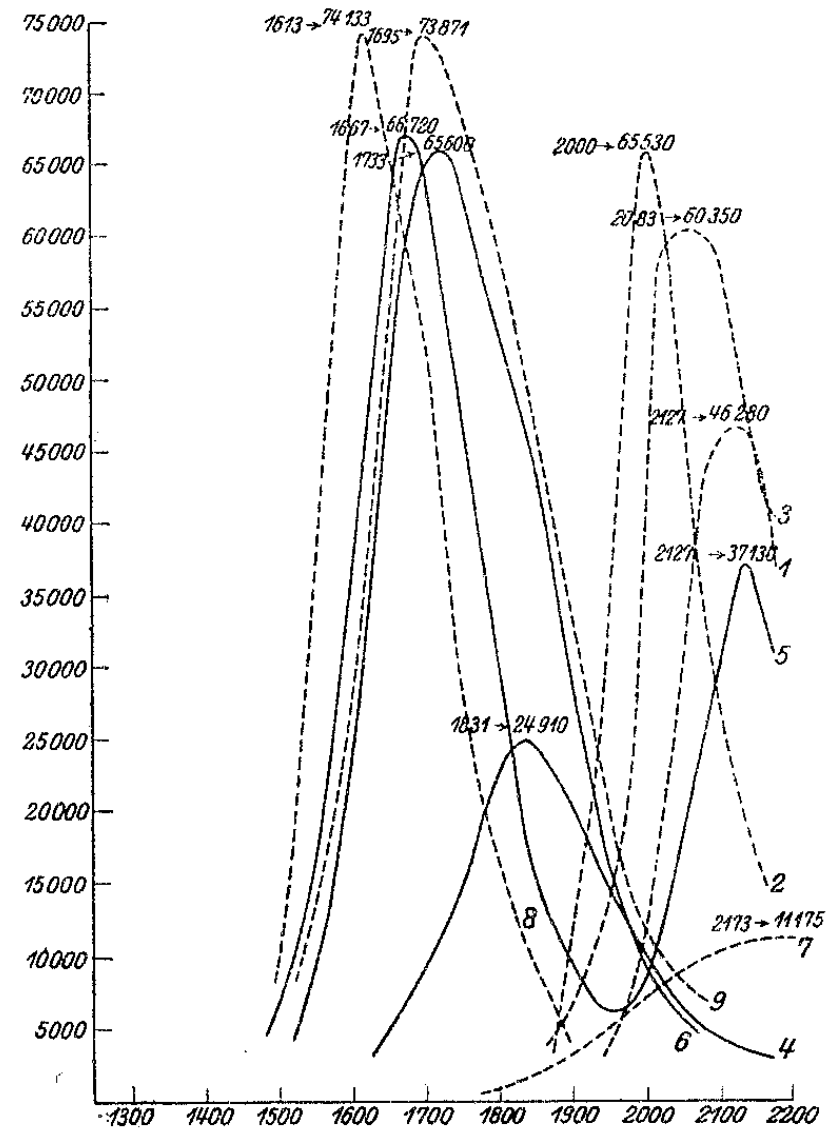
Die Molarextinktionen der p-Methoxy- und p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloride sind um ein Mehrfaches größer als die der entsprechenden o-Verbindungen, aber diese übertreffen jene an Farbtiefe. Die bathochromen Wirkungen der Methylmercapto- und Dimethylaminogruppe sind in p-Stellung nahezu gleich²⁾ und größer als die der Methoxygruppe.

Eine in p-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom des Triphenyl-carboniumchlorids eintretende Methoxygruppe bedingt bereits Auftreten eines Absorptionsmaximums im Blaugrün, es liegt für die Lösung des p-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorids bei etwa $\lambda = 470$, S.Z. = 2127 (vgl. Tafel C, 1). Die zweite p-ständige Methoxygruppe drängt unter Erhöhung der Molarextinktion das Maximum weiter in das langwellige Spektralgebiet, die Lösung des p,p'-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel C, 2) zeigt es bei etwa $\lambda = 500$, S.Z. = 2000. Das Maximum der p,p',p''-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchloridlösung ist dagegen um rund 10 Wellenlängen ins kurzwellige Spektralgebiet zurückgeglitten, wir finden es bei etwa $\lambda = 480$, S.Z. = 2083 (vgl. Tafel C, 3), und die Molarextinktion ist etwas geringer als bei dem p,p'-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorid. Eine Erklärung dieser (scheinbaren) hypsochromen Wirkung soll weiter unten versucht werden.

¹⁾ Hergestellt nach A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. 37, 2857 (1904).

²⁾ Die bathochrome Wirkung der Methylmercaptogruppe ist sogar etwas größer als die der Dimethylaminogruppe, vgl. S. 18.

Die Lösung des p-Methylmercapto-triphenyl-carbonium-chlorids weist bereits im kurzwelligen Grün bei etwa $\lambda = 546$, S.Z. = 1831 (vgl. Tafel C, 4) ein Absorptionsmaximum auf. Unter dem Einfluß der zweiten Methylmercaptogruppe rückt



Tafel C.

1. p-Methoxy-,
2. p, p'-Dimethoxy-,
3. p, p', p''-Trimethoxy-triphenyl-,
4. p-Methylmercapto-,
5. p, p'-Dimethyldimercapto-,
6. p, p', p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorid.
7. p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorid.
8. Malachitgrün.
9. Krystallviolett.

das Maximum unter gleichzeitiger Erhöhung der Molarextinktion noch weiter nach dem roten Ende des Spektrums hin, es liegt für die Lösung des p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorids bei etwa $\lambda = 600$, S.Z. = 1667, dem noch ein zweites Maximum, und zwar ein weniger hohes, bei etwa $\lambda = 470$, S.Z. = 2127 im Blau (vgl. Tafel C, 5) folgt. Eintritt der dritten Methylmercaptogruppe hat wiederum eine scheinbare Farberhöhung zur Folge, zusammen mit einer Verminderung der Molarextinktion, wir finden in der Lösung des p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids ein Maximum bei etwa $\lambda = 577$, S.Z. = 1733 (vgl. Tafel C, 6).

Die von uns untersuchte Lösung des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids zeigte in dem mit dem König-Martens zu beobachtenden Spektralgebiete kein Maximum¹⁾ (vgl. Tafel C, 7). Ganz besonders bemerkenswert ist aber der Verlauf der Absorptionskurven des Malachitgrüns und Krystallvioletts. Das im Sichtbaren liegende Absorptionsmaximum der Malachitgrünlösung befindet sich nahezu an der gleichen Stelle, nämlich bei etwa $\lambda = 620$, S.Z. = 1613 (vgl. Tafel C, 8), wie das im langwelligeren Teile des Spektrums liegende 1. Maximum des dem Malachitgrün entsprechenden p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorids ($\lambda = 600$, S.Z. = 1667, vgl. Tafel C, 5). Ja, die Kurven der Lösungen von Krystallviolett und von dessen Methylmercaptoanalogon decken sich fast. Das Maximum des Krystallvioletts liegt bei $\lambda = 590$, S.Z. = 1695, das des p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids bei $\lambda = 577$, S.Z. = 1733 (vgl. Tafel C, 9 und 6).

Auch in der Molarextinktion unterscheiden sich Malachitgrün und Krystallviolett nur wenig von den ihnen entsprechend gebauten Methylmercaptoverbindungen. So nimmt denn die schon früher²⁾ mitgeteilte Beobachtung nicht wunder, daß die

¹⁾ Das von uns erhaltene Absorptionskurvenstück des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids zeigt einen etwas flacheren Verlauf, als man nach den Messungen von Hantzsch [Ber. 52, 512 (1919), Tafel IVa, Kurve 1] erwarten sollte. Der Grund hierfür ist in dem höheren Säuregehalt der von uns benutzten Lösungen zu suchen. Infolge „Eigensalzbildung“ der Dimethylaminogruppe kommt deren optische Wirkung wahrscheinlich in unseren Lösungen nicht zur vollen Entfaltung.

²⁾ Vgl. Brand u. Stallmann, Ber. 54, 1580 (1921).

Lösungen von p,p'-Dimethyldimercapto- und p,p',p''-Trimethyl-trimercapto-triphenyl-carboniumchlorid in Eisessig von wäßrigen Malachitgrün- bzw. Krystallviolett-Lösungen fast nicht zu unterscheiden sind.

Absorptionsspektrum und Konstitution der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge.

Unter Hinweis auf die Untersuchungen von H. Kauffmann und F. Kieser¹⁾ über die hochmethoxylierten Triphenylcarbinole sagt P. Pfeiffer²⁾: „Sollte sich bei eingehender spektrochemischer Untersuchung in der Tat eine enge Verwandtschaft zwischen den Triarylmethylsalzen und den basischen Triphenylmethanfarbstoffen herausstellen, so würde von neuem die alte Rosenstiehl'sche Formel $(H_2N.C_6H_4)_3C.X$, die schon längst als überwunden galt, in Konkurrenz mit der chinoiden Auffassung treten.“

Die von uns gemessenen Absorptionskurven des Malachitgrüns und Krystallvioletts, der beiden typischen Triphenylmethanfarbstoffe, decken sich fast mit denen des p,p'-Dimethyldimercapto- und p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids: ihre im Sichtbaren auftretenden Absorptionsbänder stimmen nach Lage, Breite und Höhe (Molarextinktion!) fast überein. Zwar weist die Kurve des p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorids noch ein zweites, weniger hohes Band im sichtbaren Gebiete bei S.Z. = 2127 (vgl. Tafel C, 5) auf, das wir in der Malachitgrünkurve an dieser Stelle vermissen. Aber hierdurch wird die optische Ähnlichkeit beider Verbindungen keineswegs gestört, denn nach den Untersuchungen von Hantzsch³⁾ zeigt auch die Absorptionskurve des Malachitgrüns ein zweites, wenig hohes Band, das allerdings im Ultraviolett, hart an der Grenze des Sichtbaren, etwa bei S.Z. = 2400, liegt und sich daher unserer Beobachtung mit dem „König-Martens“ entzogen hat. In der Absorptionskurve des dem Malachitgrün entsprechenden p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorids ist dieses Band also lediglich um rund

¹⁾ Ber. 45, 2333 (1912).

²⁾ Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 147.

³⁾ Ber. 52, 513 (1919), Tafel IVb, Kurve 1.

300 S.Z. nach dem roten Ende des Spektrums zu gerückt, da die bathochrome Wirkung der Methylmercaptogruppe wohl etwas größer ist als die der Dimethylaminogruppe.¹⁾

Weitgehende Übereinstimmung mit dem Malachitgrün und Krystallviolett in der Form der Absorptionskurven zeigen auch die entsprechenden p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze. Auch in ihnen tritt uns ein hohes, schmales Band, das Merkmal selektiver Absorption, im Sichtbaren entgegen, wenn dieses Band auch gemäß der geringeren bathochromen Wirkung der Methoxygruppe im kurzwelligeren Teile des Sichtbaren liegt.

Diese schmalen und hohen — bei photographischer Aufnahme tiefen — weit ins Sichtbare hineinragenden Absorptionsbänder gelten als besonderes Charakteristikum der echten Farbstoffe, z. B. der basischen Triphenylmethan- und Azofarbstoffe. Aber weder die p-Methylmercapto-, noch die p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze können als echte Farbstoffe angesprochen werden, dies schon deshalb nicht, weil sie von Wasser und sogar von Alkohol sehr leicht in ihre Komponenten gespalten werden.²⁾ Die hohen, schmalen Absorptionsbänder im Sichtbaren sind also keineswegs auf die Absorptionsspektren

¹⁾ Für die Annahme, daß die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe auf die Triphenyl-carboniumsalze etwas größer ist als die der Dimethylaminogruppe, sprechen noch andere Beobachtungen: Die Farbe der allerdings sehr unbeständigen o-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze ist blau, die der o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze dagegen gelbstichig grün. Im Gegensatz zu dem p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorid, das erst im Ultraviolett maximale Absorption zeigt, weist das p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorid schon im Sichtbaren ein Maximum auf. Vgl. S. 2 u. 15.

²⁾ Wenn in den zitierten Arbeiten von „echten Farbstoffen“ die Rede ist, so soll damit wohl weniger die Qualität der Färbung in bezug auf ihre Haltbarkeit (Echtheitseigenschaften der Färbung) bezeichnet werden, welche diese Farbstoffe hervorzubringen vermögen, als vielmehr die praktische Brauchbarkeit dieser Farbstoffe überhaupt (vgl. Hantzsch, Ber. 52, 513 (1919); A. v. Baeyer, Ann. Chem. 354, 152 u. ff. (1907). Nach einer Angabe von E. Noeltig u. A. Kempf (Chem. Zentralbl. 1916, I, 370) färbt p,p'-Dianisylphenylcarbinol tannierte Baumwolle ähnlich an wie Trianisylcarbinol. Trotzdem können die p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze wohl nicht zu den „echten Farbstoffen“ im Sinne von Baeyer und von Hantzsch gerechnet werden, ebensowenig wie die beiden Forscher das p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorid, das ebenfalls Verwandtschaft zur Faser besitzt, dazu zählen.

der echten Farbstoffe beschränkt, man findet sie vielmehr auch bei farbigen Verbindungen ohne wirkliche Farbstoffeigenschaften.

Die optische Übereinstimmung der von uns untersuchten p-substituierten Triphenylcarboniumsalze kommt aber nicht nur in der Form ihrer Absorptionskurven selbst zum Ausdruck, sondern auch darin, daß beim stufenweisen Ersatz der p-ständigen Wasserstoffatome im Triphenylcarboniumchlorid durch Methylmercapto- oder Methoxygruppen die Absorption dieselbe Veränderung erleidet, wie beim stufenweisen Ersatz dieser Wasserstoffatome durch Dimethylaminogruppen.

Damit ist die enge optische Verwandtschaft von Vertretern der echten basischen Triphenylmethanfarbstoffe mit Vertretern von Triphenylcarboniumsalzen ohne eigentliche Farbstoffeigenschaften, und zwar von solchen, die hinsichtlich ihrer geringen Beständigkeit den nicht substituierten Triphenylcarboniumsalzen viel näher stehen als den basischen Triphenylmethanfarbstoffen, festgestellt.

Zum Vergleich sei mitgeteilt, daß die „Beständigkeit“ von p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorid gegen Hydrolyse 9,6, die des α -Naphtyldiphenylcarboniumchlorids 8,83¹⁾ und die des p,p',p''-Tritolylcarboniumchlorids 4,3—5²⁾ — Triphenylcarboniumchlorid gleich 1 gesetzt — beträgt.

Wahrscheinlich erstreckt sich aber die Übereinstimmung der von uns studierten p-substituierten Triphenylcarboniumsalze nicht allein auf die optischen Eigenschaften ihrer Lösungen, sondern auch auf die Krystallform der festen Salze selbst. Eine genaue Bestimmung derselben ist daher erwünscht und von uns in Aussicht genommen.

Trotz der von uns gefundenen nahen optischen Verwandtschaft der Triphenylcarboniumsalze ohne Farbstoffeigenschaften mit den basischen Triphenylmethanfarbstoffen soll aber keineswegs die Rückkehr zur alten Rosenstiehlischen Formel — und zwar weder für die ersteren, noch für die letzteren — empfohlen werden, da sie den optischen und chemischen Eigen-

¹⁾ Skraup u. Freundlich, Ber. 55, 1075 (1922).

²⁾ Mothwurf, Ber. 37, 3153 (1904).

schaften dieser Verbindungen nicht Rechnung trägt. Wohl aber halten wir uns auf Grund unserer Versuchsergebnisse zur erneuten Prüfung der Frage berechtigt, ob alle salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge ein und dieselbe Konstitution besitzen, und welche Formel diese Konstitution am besten zum Ausdruck bringen würde.

Die Konstitution der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge ist von den Chemikern auf das Lebhafteste erörtert worden. Da diese Betrachtungen heute zu dem festen Bestande unserer Lehrbücher und Monographien¹⁾ gehören, so kann auf ihre Wiedergabe hier verzichtet werden. Als extremste Auffassungen stehen sich gegenüber: auf der einen Seite die, welche durch die chinoide Formel von E. und O. Fischer wiedergegeben wird, auf der anderen Seite die, welche in der Formel von Rosenstiehl zum Ausdruck kommt. Zwischen diesen beiden Extremen nehmen die von A. von Baeyer und die von A. Hantzsch vertretenen Konstitutionen und Formeln eine mittlere Stelle ein. Nur mit ihnen wollen wir uns deshalb hier beschäftigen.

Auf Grund eingehender, zum Teil gemeinsam mit V. Villiger ausgeführter Untersuchungen stellte Baeyer²⁾ für die einfachen Triphenylmethylsalze und für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe zunächst die sogenannte Carboniumformel auf: $\text{Ar}_3\text{C}^+\text{X}^-$. Für die farbigen Salze aus den p-Amino-triphenyl-carbinolen wählte er aber später³⁾ besondere Formeln. Hierzu bestimmten ihn nicht allein chemische Eigenschaften dieser Salze, sondern vorwiegend auch die folgenden optischen Beobachtungen.

¹⁾ Vgl. z. B. F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 5. Aufl., Braunschweig 1924; P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922. Außer auf die unten angeführten Arbeiten sei noch auf folgende hingewiesen: A. Hantzsch, Ber. 52, 1544 (1919); 54, 2569, 2627 (1921); 55, 953, 2043 (1922); K. Hess u. W. Weltzien, Ber. 54, 2511 (1921); F. Kehrmann, Ber. 51, 468 (1918); 54, 657 (1921); 55, 507 (1922); K. H. Meyer u. K. Schuster, Ber. 55, 815, 819 (1922); F. Straus u. A. Dützmann, dies. Journ. [2] 103, 1 (1921). Hier auch Hinweise auf die früheren Arbeiten von Straus; K. Ziegler, Ber. 54, 3003 (1921); K. Ziegler u. C. Ochs, Ber. 55, 2257 (1922).

²⁾ Ber. 38, 569 (1905).

³⁾ Ann. Chem. 354, 152—204 (1907).

Besetzen nacheinander drei Amino- oder Hydroxylgruppen die p-Stellungen der drei Phenylreste eines Triphenylcarboniumsalzes, so löst die erste nur einen mäßigen, die zweite dagegen einen ganz besonders starken optischen Effekt aus, der sich in einem weit ins Sichtbare ragenden schmalen und hohen (tiefen s. o.) Absorptionsbande bemerkbar macht, während die dritte Amino- oder Hydroxylgruppe ohne nennenswerte optische Wirkung bleibt. Deshalb sind nach Baeyer nur p,p'-Diamino- und p,p',p''-Triamino-triphenyl-, nicht aber Monoamino-triphenylcarboniumsalze als Farbstoffe von praktischer Bedeutung. Den chemischen und optischen Unterschieden trug Baeyer in der chinoiden Formel für die Monoamino- und der „chinoiden Oszillationsformel“ für die Di- und Triamino-triphenylcarboniumsalze Rechnung (s. u.).

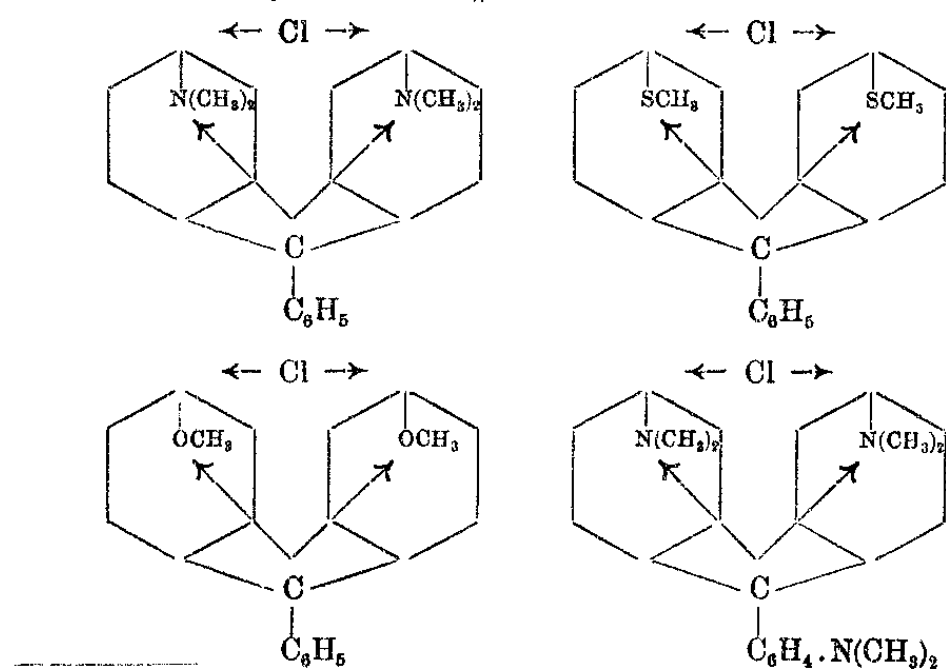
Nach A. Hantzsch¹⁾, der ähnliche Erwägungen anstellte wie Baeyer, läßt sich die Tatsache, daß bei den Salzen aus p-Amino-triphenyl-carbinolen der optische Haupteffekt, also die Ausbildung eines tiefen (hohen, s. o.) und schmalen Bandes im Sichtbaren und damit des eigentlichen Farbstoffcharakters, erst mit Einführung der zweiten Aminogruppe erreicht wird, dann aber durch die dritte Aminogruppe auch nicht mehr gesteigert wird, unter Berücksichtigung ähnlicher Erscheinungen bei den farbigen Nitro-triphenylmethan-Metallsalzen²⁾ nur durch Annahme einer Beteiligung der zweiten Aminogruppe an der Salzbildung, also durch gleichzeitige Bindung des Säureions an zwei, aber nur an zwei Aminogruppen des Farbstoffkations erklären und in einer konjugiert chinoiden Komplexformel, der „Konjunktionsformel“, zum Ausdruck bringen. Den Salzen aus p-Monoamino-triphenyl-carbinolen gibt Hantzsch die „Chinonformel“, den einfachen Triarylcarboniumsalzen die einfache „Komplexformel“.

Nach unseren Untersuchungen sind nun die p-Methoxy-, und noch näher die p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze den entsprechenden p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalzen optisch verwandt. Erkennt man das Bestehen fester Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Konstitution chemischer

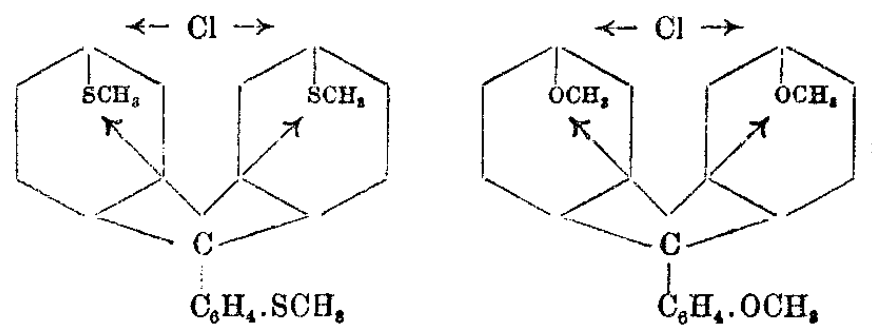
¹⁾ Ber. 52, 514 u. ff. (1919).

²⁾ A. Hantzsch u. F. Hein, Ber. 52, 493 (1919).

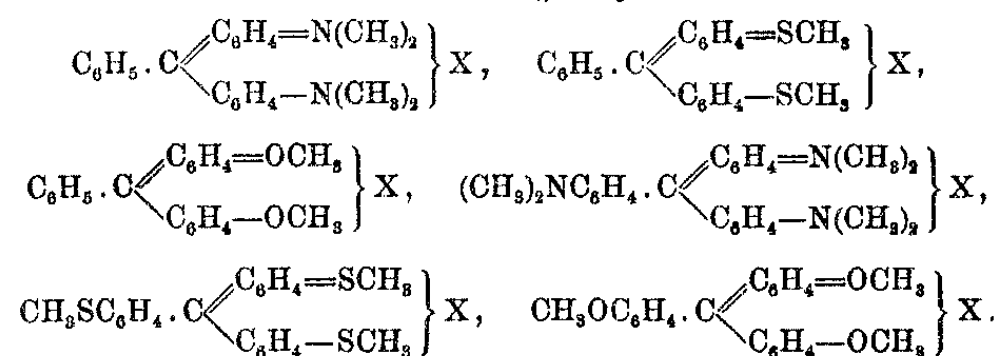
Verbindungen an¹⁾, und mißt man bei Aufstellung von Konstitution und Formel einer chemischen Verbindung deren optischen Eigenschaften die gleiche Bedeutung bei, wie dies Baeyer und Hantzsch tun, so darf man wohl bei der weitgehenden optischen Übereinstimmung von Malachitgrün und Krystallviolett, den beiden typischen basischen Triphenylmethanfarbstoffen, mit den entsprechenden Methylmercapto- und Methoxy-triphenyl-carboniumsalzen auch für die letzteren die gleiche chemische Konstitution annehmen wie für die ersteren und auch in den Formeln zum Ausdruck bringen. Also nach Baeyer in den „chinoiden Oszillationsformeln“:



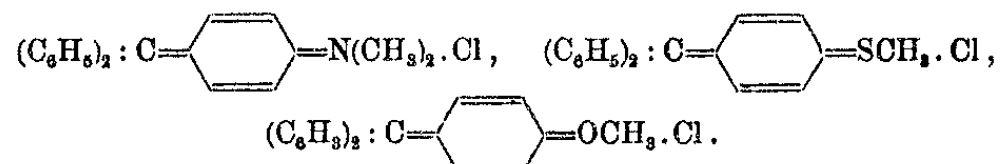
¹⁾ A. von Weinberg hat in seinen „Betrachtungen über den Benzolring in Substitutionsprodukten“ [Ber. 54, 2174 (1921)] unter Bezugnahme auf die Schlüsse, welche Hantzsch aus der optischen Ähnlichkeit von salzsaurem Dimethylamino-azobenzol und Fuchsin auf die Konstitution dieser beiden Verbindungen gezogen hatte, Bedenken gegen die Bedeutung der Absorptionsmessungen für die Aufklärung der Struktur farbiger Verbindungen geäußert. Sicherlich verdient die Warnung A. v. Weinbergs vor zu weitgehenden Schlüssen aus den Absorptionskurven chemischer Verbindungen auf deren Konstitution Beachtung. Handelt es sich aber, wie in unserem Falle, um Verbindungen ein und derselben Körperklasse, so darf man wohl die Absorption zur Beantwortung konstitutioneller Fragen mit dem gleichen Rechte heranziehen wie die Refraktion. Trotz der Bedenken von A. v. Weinberg sind wir daher der Meinung, daß Gleichheit und Ähnlichkeit der Absorptionsspektren chemischer Verbindungen der gleichen Körperklasse den Schluß auf das Vorhandensein von Chromogenen der gleichen Konstitution in denselben zuläßt.



oder nach A. Hantzsch in den „Konjunktionsformeln“:



Nun stimmen aber auch die Absorptionskurven von p-Methylmercapto- und p-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorid mit der des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids in den wesentlichsten Punkten überein, somit darf man auch für die ersten beiden Salze dieselbe Konstitution und Formel wie für das letztere annehmen, sie also chinoid formulieren:



Nach den Feststellungen von Baeyer und Villiger¹⁾ zeigen aber die p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze keineswegs das von chinoiden Verbindungen zu erwartende Verhalten, beide Forscher haben deshalb auch für diese Salze die chinoiden Struktur abgelehnt und sie als „Carboniumsalze“ angesehen. Damit verlieren aber die für sie soeben von uns auf Grund der optischen Befunde aufgestellten Formeln ihre reale chemische Grundlage.

Die sich aus den Untersuchungen von Baeyer und Villiger¹⁾ gegen die chinoiden Formulierung der p-Methoxy-triphenyl-

¹⁾ Ber. 33, 569 (1905).

carboniumsalze ergebenden Bedenken ließen sich bei den Di- und Trimethoxyverbindungen vielleicht mit dem Hinweis zerstreuen, daß die für die letzteren angenommene „chinoide Oszillationsformel“ wohl chinoid ist, aber keinen stationären chinoiden Kern enthält, ähnlich wie die Kekulé'sche Benzolformel keine stationäre Doppelbindungen enthält. So wenig man aus der Kekulé'schen Benzolformel alle die Folgerungen ziehen darf wie aus einer Formel mit festliegenden Doppelbindungen, so wenig ist man vielleicht berechtigt, aus der „chinoiden Oszillationsformel“ dieselben Reaktionen abzuleiten, wie aus einer Formel mit stationärem chinoiden Kern. Bei den „Konjunktionsformeln“ von Hantzsch, die Komplexformeln sind, könnten die wirklichen Eigenschaften des im Komplex liegenden chinoiden Ringes maskiert sein und nicht zur Geltung kommen. Bei dem p-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorid selbst bleiben natürlich die von Baeyer und Villiger gegen die rein chinoide Formel erhobenen Einwände durch das eben Gesagte unberührt.

Wir vermögen uns zurzeit für eine vorbehaltlose Übertragung der „chinoiden Oszillationsformel“ oder der „Konjunktionsformel“ auf die sauerstoff- und auf die schwefelhaltigen Analogen des Malachitgrüns und Krystallvioletts nicht zu entschließen. Diese Formeln setzen doch eine ganz erhebliche Neigung der Methoxy- und Methylmercaptogruppe zur Salzbildung und Beteiligung an chinoiden Systemen voraus, für die zurzeit die Beweise noch fehlen. Auch von anderer Seite sind schon Bedenken gegen jede chinoide Formulierung der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge laut geworden, so namentlich von Hugo Kauffmann¹⁾, der schon seit Jahren auf die Mängel der chinoiden Formeln für diese Verbindungen aufmerksam macht und die halochromen Erscheinungen vom Standpunkte seiner Theorie der Valenzzersplitterung einheitlich zu erklären sucht. Auch Walther Dilthey²⁾ hat wiederholt auf die Nachteile der chinoiden Schreibweise von Farbsalzen hingewiesen.

¹⁾ Vgl. z. B. Ber. 45, 781 (1912); 55, 1967 (1922); Z. f. physik. Chem. 100, 238—249 (1922); Chem. Zentralbl. 1924, I, 316.

²⁾ Ber. 53, 261 (1920); 55, 1275 (1922); Z. f. angew. Chem. 37, 313 (1924).

Da die Aufstellung der Formeln von Baeyer und von Hantzsch wesentlich von optischen Befunden beeinflusst worden ist, so soll zunächst an der Hand der namentlich von Hantzsch durchgeführten und auf Grund unserer eigenen optischen Messungen untersucht werden, ob die Verschiedenheit der optischen Eigenschaften der p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze — insonderheit der basischen Triphenylmethanfarbstoffe — von denen der übrigen Triphenyl-carboniumsalze die Annahme einer verschiedenen Konstitution und Formel für erstere und letztere zur zwingenden Notwendigkeit macht.

In der von Hantzsch gemessenen Absorptionskurve des Triphenyl-carboniumchlorids¹⁾ fällt unter den Absorptionsbändern das nur zum kleinsten Teile ins Sichtbare ragende schmale und tiefe Band bei S.Z. = 2400 auf; dieses Band finden wir nun auch bei den anderen Triphenyl-carboniumsalzen wieder, aber je nach Art der in ihnen vorhandenen Auxochrome mehr oder weniger weit ins Sichtbare hineinragend, oftmals auch tiefer oder weniger tief (höher oder weniger hoch, vgl. oben), schmaler oder breiter. Beim Ersatz des ersten p-Wasserstoffatoms im Triphenyl-carboniumchlorid durch die Dimethylamino-gruppe rückt dieses Band — unter Verlust an Tiefe — weiter nach dem Sichtbaren zu vor, es liegt beim p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorid²⁾ bei S.Z. = 2100, ihm folgen einige nur schwach ausgebildete Bänder im Ultraviolett.

Die zweite Dimethylaminogruppe treibt das bei 2100 liegende Band des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids, diesem gleichzeitig eine hohe (tiefe) und schmale Form gebend, weit ins Sichtbare hinein, wir finden es beim Malachitgrün bei S.Z. = 1613 (vgl. Tafel C, 8)³⁾ wieder. Unter dem Einflusse der zweiten Dimethylaminogruppe bildet sich noch ein zweites, allerdings weniger tiefes Band im Ultraviolett aus, hart an der Grenze des Sichtbaren bei S.Z. = 2400⁴⁾ liegend. So grundlegend oder sprunghaft ist unserer Ansicht nach die Änderung, welche die Absorptionskurve des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids durch den Eintritt der zweiten Dimethyl-

¹⁾ Ber. 54, 2582 (1921), Tafel I, 5.

²⁾ Hantzsch, Ber. 52, 512 (1919), Tafel IVa.

³⁾ Hantzsch, ebenda, Tafel IVa.

⁴⁾ Hantzsch, ebenda, Tafel IVa.

aminogruppe erleidet, nicht, um zur Annahme einer anderen, von der des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids abweichenden, Konstitution für das Malachitgrün zu zwingen. Die Kurve des Malachitgrüns stellt unserer Meinung nach nur eine höhere Entwicklungsstufe der Kurve des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids dar, die in ihr hervortretenden charakteristischen Absorptionsbänder sind in letzterer — wenn auch nur „embryonenhaft“ — bereits vorgebildet. Ganz stetig hat sich nach unserer Meinung der Übergang von der Kurve des Triphenyl-carboniumchlorids zu der des Malachitgrüns über die des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids vollzogen, und zwar der Auxochromregel entsprechend.

Aber auch die Folgen der Besetzung der dritten p-Stellung im Malachitgrün durch die Dimethylaminogruppe können ohne Zwang als der Auxochromregel entsprechend angesehen werden.¹⁾ Unter dem Einflusse dieser dritten Dimethylaminogruppe rückt das zweite bei S.Z. = 2400 liegende Malachitgrünband ins Sichtbare ein, und zwar an die Stelle des ersten Bandes vor. Entweder geht nun dieses vorgerückte Band in dem ersten auf, oder aber es drängt das erste Band, dessen Platz einnehmend, ins Ultrarot ab. So erscheint die bathochrome Wirkung der dritten Dimethylaminogruppe gar nicht so unerheblich; der von ihr hervorgebrachte optische Effekt erscheint sogar größer als der durch die zweite Dimethylaminogruppe bewirkte, denn die dritte Dimethylaminogruppe schiebt das bei S.Z. = 2400 liegende Band des Malachitgrüns um rund 800 Schwingungszahlen weiter ins langwellige Spektralgebiet hinein, während die zweite Dimethylaminogruppe das bei S.Z. = 2100 liegende Band des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids nur um

¹⁾ Die Ergebnisse der von uns im folgenden entwickelten Anschauungen decken sich, soweit die auxochrome Wirkung der dritten Dimethylaminogruppe in Frage kommt, mit den Ansichten von Straus und Zeime, Ber. 46, 2267 (1913). Die beiden Forscher haben auf Grund eigener Versuche den sogenannten hypsochromen Effekt der dritten Dimethylaminogruppe durch die Annahme zu erklären versucht, daß es sich hier um Farben zweiter Ordnung handle. Vgl. auch Jean Piccard, Ber. 46, 1343 (1913). Hantzsch, Ber. 52, 516 (1919), hält die von Straus und Zeime gegebene Erklärung für wenig wahrscheinlich. Trotzdem müssen wir an unserer im wesentlichen mit den Ausführungen von Straus und Zeime übereinstimmenden Auffassung festhalten.

rund 480 Schwingungszahlen dem roten Ende des Spektrums zu nähern vermag, allerdings gleichzeitig noch ein zweites Band im Ultraviolett vertiefend und an die Grenze des Sichtbaren drängend. Welches Schicksal das erste Malachitgrünband beim Eintritt der dritten Dimethylaminogruppe erleidet, steht nicht fest und ist auch zunächst nicht zu entscheiden. Es kann in der Kurve des Krystallvioletts (vgl. Tafel C, 9)¹⁾ im Ultrarot liegen, es kann aber auch mit dem nachdrängenden zweiten Malachitgrünbande zu einem verschmolzen sein. Die Frage ist auch zunächst von untergeordneter Bedeutung, wichtig ist zunächst nur, daß bei dieser Auffassung die zwischen Absorptionskurven und Auxochromregel bisher bestehenden Unstimmigkeiten verschwinden; auch die dritte Dimethylaminogruppe wirkt also nicht hypsochrom, sondern bathochrom, wenn auch der Augenschein zunächst dagegen spricht.

So teilen wir denn auch die Ansicht von Hantzsch²⁾ nicht über die optische Wirkung der Methoxygruppe im Methoxy-Malachitgrün, ihr kommt nicht der „halbe hypsochrome“, sondern der „halbe bathochrome“ Effekt der dritten Dimethylaminogruppe zu. Als schwächeres Auxochrom vermag diese Methoxygruppe das zweite Malachitgrünband nicht so weit ins Gebiet längerer Wellen vorzutreiben wie die Dimethylaminogruppe, dieses Band erreicht daher unter dem Einfluß der Methoxygruppe nur einen Platz bei etwa S.Z. = 2200.³⁾

Dieselbe stetige Entwicklung wie beim stufenweisen Ersatz der drei p-Wasserstoffatome des Triphenyl-carboniumchlorids durch Dimethylaminogruppen finden wir auch beim stufenweisen Ersatz durch Methylmercaptogruppen. p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorid zeigt ein mäßig hohes Band entsprechend der etwas größeren bathochromen Wirkung der Methylmercaptogruppe⁴⁾ bereits im kurzwelligen Grün bei S.Z. = 1831 (vgl. Tafel C, 4). Beim p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorid sehen wir ein schmales, hohes Band bei etwa S.Z. = 1667, dem genau wie beim Malachitgrün ein zweites Band folgt; dieses liegt aber bereits im Sichtbaren⁴⁾ bei etwa S.Z. = 2127 (vgl. Tafel C, 5). Die dritte Methylmer-

¹⁾ Vgl. auch Hantzsch, Ber. 52, 513 (1919), Tafel IVb.

²⁾ Ber. 52, 517 (1919), Tafel IVa.

³⁾ ebenda.

⁴⁾ Vgl. S. 18, Fußnote 1.

captogruppe treibt auch dieses zweite Band ins Gebiet längerer Wellen etwa an den Platz des ersten Bandes von p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorid vor, und so finden wir im p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorid auch nur noch ein schmales und hohes Band im Sichtbaren, bei S.Z. = 1733 (vgl. Tafel C, 6). Auch hier hat also die dritte Methylmercaptogruppe nicht hypso-, sondern bathochrom gewirkt.

Ein ähnliches Bild wie die Absorptionskurven der p-Dimethylamino- und p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze bieten uns auch die Kurven der p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze und noch deutlicher als letztere, die der o-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze.

Die Änderungen, welche die optischen Eigenschaften des Triphenyl-carboniumchlorids bei der Einführung auxochromer Gruppen erleiden, sind mithin nicht sprunghafter, sondern stetiger Art. Es liegt somit auch kein optischer Grund vor, für einen Teil der Triphenylcarboniumsalze, z. B. für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe Malachitgrün und Krystallviolett, besondere Formeln anzunehmen, die von denen der anderen Triphenyl-carboniumsalze grundverschieden sind. Wir sind vielmehr der Meinung, daß die optischen Eigenschaften der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge, vom Triphenyl-carboniumchlorid bis zum Krystallviolett, die Annahme eines in den Grundzügen bei allen gleichen Chromogens, also einer grundsätzlich für alle gleichen Konstitution gestatten.

Auch Hugo Kauffmann¹⁾ ist schon zu dem Schlusse gekommen, daß zwischen der Farbe der Fuchsinfarbstoffe und der Halochromie der Triphenylcarbinole kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht. Die Triphenylcarboniumsalze repräsentieren das eine Ende, die Fuchsinfarbstoffe das andere Ende einer Reihe halochromer Stoffe.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Formel den Eigenschaften der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge am besten gerecht wird. Fierz und Köchlin²⁾ haben vor einiger Zeit für die Farbsalze eine Komplexformel vorgeschlagen,

¹⁾ Ber. 45, 781 (1912).

²⁾ Helv. Chim. Acta 1, 211 (1919); Fierz, Ber. 55, 429 (1922).

in der auf eine genaue Formulierung des inneren Kerns verzichtet wird. Auch Hugo Kauffmann¹⁾, der die chinoide Konstitution für die Triphenylmethanfarbstoffe schon seit langer Zeit ablehnt, stellt die Triphenyl-carboniumsalze den anorganischen Komplexsalzen an die Seite. A. Hantzsch²⁾ läßt die einfache Komplexformel nur für die gewöhnlichen Triphenyl-carboniumsalze, d. h. die ohne Farbstoffeigenschaften gelten, er hat sie für diese optisch und chemisch begründet. Dagegen haben W. Madelung³⁾ eigene Versuche und weitausholende Erwägungen zur Annahme einer Komplexformel für alle salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge geführt. Veranlaßt durch seine Untersuchungen über das Triphenylpyrylium empfiehlt W. Dilthey⁴⁾, die Suche nach der Haftstelle des negativen Restes im Molekül der Farbsalze vorläufig als zwecklos abzubrechen und für sämtliche derartige farbige Salze die Werner'sche Formulierung anzunehmen.

Außer von Hantzsch sind aber auch von anderer Seite Bedenken gegen die Annahme der einfachen Komplexformel für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe erhoben worden. H. Wieland⁵⁾ gelang es, gemeinsam mit E. Popper und H. Seefried, das Bis-p-dimethylamino- und Tris-p-dimethylamino-triphenylmethyl



herzustellen. Die Lösungen dieser freien Radikale sehen nun entgegen der Erwartung der Entdecker, die eine durch die auxochromen Dimethylaminogruppen bedingte tiefere Farbe erwarteten, in der Kälte orangestichig gelb, bei 90° dunkel orangerot aus. Würde man nun die freie Valenz der Radikale durch Chlor ersetzen, so würden Malachitgrün und Krystallviolett entstehen. Durch diese Anlagerung von Chlor hätte

¹⁾ Ber. 55, 1967 (1922); Z. f. angew. Chem. 25, 76 (1912); Ber. 45, 781 (1912).

²⁾ Ber. 52, 509 (1919); 54, 2573 (1921).

³⁾ Ann. Chem. 427, 35 (1921).

⁴⁾ Ber. 53, 261 (1920); 55, 1275 (1922); Z. f. angew. Chem. 37, 313 (1924).

⁵⁾ Ber. 55, 1822 (1922).

aber nach Ansicht der genannten Forscher den bisherigen Erfahrungen entsprechend eine Farbaufhellung erfolgen müssen, während die Farbstoffe eine starke Farbvertiefung zeigen. Deshalb halten sie einfache Komplexformeln und Carboniumformeln für die Farbstoffe für ausgeschlossen und nehmen für die Triphenylmethanfarbstoffe chinoide Struktur an. Hiergegen läßt sich einwenden, daß die Wirkung auxochromer Gruppen auf das Triphenylmethyl nicht nur eine ganz andere sein kann, sondern sicherlich auch sein wird als auf das komplexe Triphenyl-carboniumkation.

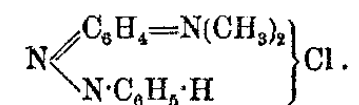
Wir sind trotz der gegen die einfache Komplexformel erhobenen Bedenken der Meinung, daß diese Formel: $[\text{Ar}_3\text{C}]\cdot\text{X}$ am besten den zurzeit bekannten optischen Eigenschaften aller salzartiger, farbiger Triphenylmethanabkömmlinge, vom Triphenyl-carboniumchlorid bis zum Krystallviolett gerecht wird. Wie keine andere Formel bringt sie die tatsächlich vorhandene optische Verwandtschaft dieser farbigen Verbindungen zum Ausdruck. Alle Triphenyl-carboniumsalze haben das gleiche Chromogen: den Komplex $[\text{Ar}_3\text{C}]^+$. Die optische Wirkung dieses Chromogens wird durch Art, Zahl und Stellung der in den Komplex eintretenden Gruppen bathochrom oder hypsochrom beeinflußt, und kann auch durch Vertauschen der Arylreste gegen andere¹⁾ Veränderungen erleiden. So kommen die zahlreichen Farben zustande, die uns an den Triphenyl-carboniumsalzen erfreuen.

Versuche zur Auflösung der Struktur des inneren Komplexes $[\text{Ar}_3\text{C}]^+$ halten auch wir noch für verfrüht. Sie können zu einem sicheren, objektiven Ergebnis heute noch nicht führen, da hierzu die zwischen optischen Eigenschaften und Molekülbau chemischer Verbindungen fraglos bestehenden festen Beziehungen wohl in großen Zügen, nicht aber in allen Einzelheiten genau genug bekannt sind. Solange aber eine vollständige, sozusagen zahlenmäßige Erfassung dieser Beziehungen in allen ihren Feinheiten nicht möglich ist, werden alle Auflösungen der Struktur des inneren Komplexes trotz redlichsten Bestrebens sich von subjektiven Einflüssen nicht freihalten können.

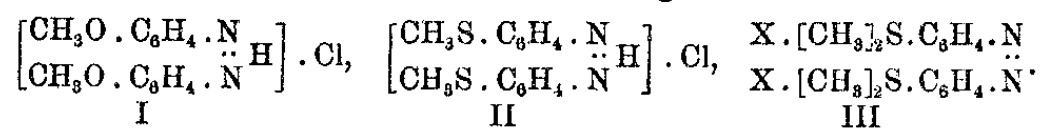
¹⁾ C_{10}H_7 , C_6H_5 — C_6H_4 usw.

Die halochromen Salze der Azoverbindungen.

Aus der weitgehenden optischen Ähnlichkeit von salzsaurem p-Dimethylamino-Azobenzol und Fuchsin hat Hantzsch¹⁾ geschlossen, daß die chromophoren Gruppen beider Farbstoffe konstitutionell miteinander nahe verwandt sind. Um dies zum Ausdruck zu bringen, gibt Hantzsch auch dem p-Dimethylamino-Azobenzol eine (chinoid-komplexe) Konjunktionsformel:



Auch die von uns gemessenen Absorptionskurven der salzsauren Lösungen von p,p'-Azoanisol und p,p'-Azophenylmethylsulfid weisen ein hohes, schmales Band im Sichtbaren²⁾ auf, ähnlich wie die Absorptionskurve des salzsauren p-Dimethylamino-Azobenzols. Man könnte daher wohl zu einer Übertragung der von Hantzsch für das p-Dimethylamino-Azobenzol angenommenen Konjunktionsformel auf die Salze des p,p'-Azo-anisols und p,p'-Azo-phenylmethylsulfids geneigt sein. Aber aus den gleichen Gründen, wie sie oben bei den Triphenyl-carboniumsalzen eingehend auseinandergesetzt wurden, wählen wir auch für die tieffarbigen Salze der Azoverbindungen die einfache Komplexformel, da diese nach unserer Meinung den optischen Eigenschaften auch dieser Salze am besten gerecht wird:



Übrigens sei darauf hingewiesen, daß auch eine gewisse Ähnlichkeit — wenigstens in der Form — zwischen der Absorptionskurve von salzsaurem p,p'-Azo-anisol mit der des p,p',p''-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids einerseits und der Absorptionskurve von salzsaurem p,p'-Azo-phenylmethylsulfid mit der des p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids andererseits besteht. Ähnlich wie bei salzsaurem p-Dimethylamino-Azobenzol und Fuchsin, sind auch hier die Molarextinktionen der halochromen Azoverbindungen geringer als die der entsprechenden Carboniumsalze.

¹⁾ Ber. 52, 521 (1919), Tafel VIII.

²⁾ Vgl. Tafel A, 4 und 5.

Daß die früher beschriebenen Azo-phenyldimethyl- und Azo-phenyl-diäthyl-sulfoniumsalze im Gegensatz zu den blauen Salzen der Azophenylalkylsulfide nur gelb¹⁾ bis orange gefärbt sind, steht mit der einfachen Komplexformel für die blauen Salze der Azoverbindungen keineswegs im Widerspruch. In den Sulfoniumsalzen hat die Alkylmercaptogruppe infolge Addition von Alk. X ihre auxochrome Wirkung eingebüßt, in diesen Salzen kommt daher nur noch die chromophore Wirkung der Azogruppe zur Geltung; in diesen Sulfoniumsalzen sind die Schwefelatome Zentralatome geworden (vgl. Formel III). In den blauen Salzen der Azoverbindungen wird dagegen die optische Wirkung des als Chromogen anzusprechenden Komplexes $[RN:NRH]^+$ (vgl. Formel II) durch die auxochromen Alkylmercaptogruppen unterstützt.

Die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze gegen Hydrolyse.

Nach den Untersuchungen von Baeyer und Villiger²⁾ gehen Farbtiefe der halochromen Salze ungesättigter Ketone und „Basizität“ dieser Ketone parallel; ähnliche Beziehungen wurden auch zwischen Methoxy-triphenylcarbinolen und den entsprechenden Carboniumsalzen festgestellt. Stobbe und Haertel³⁾ fanden bei vielen Ketonen zwischen Lichtabsorption und „basischen“ Eigenschaften eines Ketons zwar keinen direkten Parallelismus, wohl aber eine Steigerung der Farbtiefe bei Einführung auxochromer Gruppen Hand in Hand mit der gesteigerten „Basenstärke“ der freien Ketone. Daher schien uns der Vergleich der Beständigkeit von Alkylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen mit der von Methoxy-triphenyl-carboniumsalzen wichtig.

Dem Beispiele von Baeyer und Villiger²⁾ folgend, wird heute ganz allgemein die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze gegen hydrolysierend wirkenden Alkohol als Maß für die Basizität der diesen Salzen zugrunde liegenden Triarylcarbinole angesehen. Da aber die Carbinole in Wirklichkeit gar keine eigentlichen Basen sind, d. h. keine Fähigkeiten zur Bildung

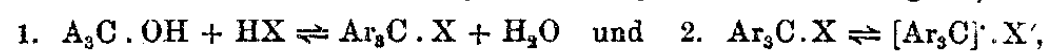
¹⁾ Brand, Ber. 42, 3463 (1909); Brand und Wirsing, Ber. 45, 1757 (1912); 46, 820 (1913).

²⁾ Ber. 35, 3013 (1902).

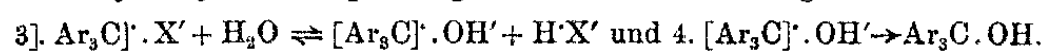
³⁾ Ann. Chem. 370, 99 (1909).

von Hydroxylionen besitzen, so kann die Beständigkeit der aus den Carbinolen mit Säuren erhaltenen Triaryl-carboniumsalze auch nicht mit der Basizität der Carbinole zusammenhängen. Selbst die Carbinole, aus denen mit Säuren die gegen Hydrolyse recht widerstandsfähigen Triphenylmethanfarbstoffe entstehen, sind keine wirklichen Basen, sie leiten den elektrischen Strom nicht. Deshalb bedurfte es zur Erklärung der Hydrolysebeständigkeit der sich aus diesen Carbinolen mit Säuren bildenden Farbsalze der sogenannten Pseudobasentheorie.¹⁾

Die nach der auch von uns benutzten Methode von Baeyer und Villiger²⁾ erhaltenen Werte für die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze vereinigen tatsächlich in sich die Ergebnisse von vier miteinander gekoppelten Reaktionen. Nimmt man für die Triaryl-carboniumsalze die Komplexformel an, so vollzieht sich deren Bildung nach folgenden Gleichungen³⁾:



ihre hydrolytische Spaltung nach den Gleichungen



Welche dieser vier Reaktionen die nach der Methode von Baeyer und Villiger²⁾ gewonnenen Ergebnisse am stärksten beeinflusst, läßt sich heute noch nicht bestimmt sagen, man kann aber vermuten, daß die Reaktion 3, und damit die Stärke der komplexen Basen $[\text{Ar}_3\text{C}]^+ \cdot \text{OH}^-$, von erheblicher Bedeutung sein wird. Wir haben in den folgenden Ausführungen das Wort „Basizität“ aus den eben erörterten Gründen vermieden und dafür die wirklich gemessene Beständigkeit der Carboniumsalze gegen hydrolysierenden Alkohol gesetzt.

Die Übertragung der von Baeyer und Villiger ausgearbeiteten Methode bot bei den o- und p-Methylmercapto- und den o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen keine Schwierigkeiten, wohl aber mußte bei den 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carboniumsalzen aus den oben⁴⁾ angegebenen Gründen zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse die Salzsäure

¹⁾ Vgl. F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 5. Aufl. Braunschweig 1924, S. 301 ff.

²⁾ Ber. 35, 3013 (1902).

³⁾ Vgl. Hantzsch, Ber. 54, 2573 (1921).

⁴⁾ Vgl. S. 10.

durch Schwefelsäure oder Überchlorsäure ersetzt werden, und so wurde zum Vergleich auch die Beständigkeit der Sulfate und Perchlorate der übrigen Carboniumsalze bestimmt. Wir versetzten 10 ccm einer 0,001-molaren Lösung der betreffenden Carbinole in Eisessig mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure oder mit 10 ccm 20 Prozent bzw. 40 Prozent Schwefelsäure oder 35 Prozent Überchlorsäure enthaltendem Eisessig und titrierten die farbigen Lösungen mit Alkohol auf Farblosigkeit. Die Lösungen des o, o', o''-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids verlieren ihre Farbe sehr schnell, daher mußten hier zwei Titrationen ausgeführt werden, eine vorläufige zur Ermittlung des ungefähren und die zweite, in einem Zuge ausgeführte Titration, zur Bestimmung des endgültigen Wertes. In den folgenden Tabellen enthält Reihe A die verbrauchten ccm Alkohol, Reihe B die hieraus berechnete Beständigkeit — die des betreffenden Triphenyl-carboniumsalzes gleich 1 gesetzt — und Reihe C die nach dem Potenzgesetz berechneten Werte für die Beständigkeit.

A. o-Reihe.			
I a. o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloride.			
	A	B	C
Triphenyl-carboniumchlorid	5	1	1
o-Methylmercapto-	8,5	1,7	1,7
o, o'-Dimethyldimercapto-	12,5	2,5	2,89
o, o', o''-Trimethyltrimercapto-	24	4,8	4,91
I b. o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsulfate.			
40 % H ₂ SO ₄ -Eisessig.			
Triphenyl-carboniumsulfat	9	1	1
o-Methylmercapto-	13,2	1,46	1,46
o, o'-Dimethyldimercapto-	16,8	1,86	2,15
o, o', o''-Trimethyltrimercapto-	25,2	2,8	3,15
I c. o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorate.			
Triphenyl-carboniumperchlorat	9,4	1	1
o-Methylmercapto-	12	1,27	1,27
o, o'-Dimethyldimercapto-	15,8	1,68	1,68
o, o', o''-Trimethyltrimercapto	25	2,66	2,1
II. o-Methoxy-triphenyl-carboniumchloride.			
Triphenyl-carboniumchlorid	5	1	1
o-Methoxy-	9	1,8	1,8
o, o'-Dimethoxy-	15	3	3,24
o, o', o''-Trimethoxy-	34	6,8	5,83

III a. o-Äthylmercapto- triphenyl-carboniumchloride.

	A	B	C
Triphenyl-carboniumchlorid	5,2	1	1
o-Äthylmercapto-	6	1,15	1,15
o, o'-Diäthyldimercapto-	7,1	1,37	1,32
o, o', o''-Triäthyltrimercapto	8,5	1,63	1,52

III b. o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsulfate.

20% H ₂ SO ₄ -Eisessig.			
Triphenyl-carboniumsulfat	5,5	1	1
o-Äthylmercapto-	6,3	1,15	1,15
o, o'-Diäthyltrimercapto-	7,2	1,31	1,32
o, o', o''-Triäthyltrimercapto-	8,7	1,53	1,52

IV a. 2-Methylmercapto 5-chlor-triphenyl-carboniumsulfate.

20% H ₂ SO ₄ -Eisessig.			
Triphenylcarboniumsulfat	7	1	1
2-Methylmercapto 5-chlor	8,4	0,49	0,49
2,2'-Dimethyldimercapto 5,5'-dichlor- .	2,4	0,34	0,24
2,2', 2''-Trimethyltrimercapto 5,5',5''-trichlor-	2,05	0,29	0,11

40% H ₂ SO ₄ -Eisessig.			
Triphenylcarboniumsulfat	9	1	1
2-Methylmercapto 5-chlor-	8,1	0,9	0,9
2,2'-Dimethyldimercapto 5,5'-dichlor- .	6,7	0,74	0,81
2,2', 2''-Trimethyltrimercapto 5,5',5''-trichlor	6,4	0,71	0,73

IV b. 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carbonium-perchlorate.

Triphenyl-carboniumperchlorat	9,4	1	1
2-Methylmercapto 5-chlor-	6,55	0,7	0,7
2,2'-Dimethyldimercapto 5,5'-dichlor- .	5,2	0,55	0,49
2,2', 2''-Trimethyltrimercapto 5,5',5''-trichlor	4,9	0,52	0,34

Die für die Beständigkeit der o-Methylmercapto-, o-Äthylmercapto- und o-Methoxytriphenyl-carboniumsalze gefundenen Werte stimmen mit den nach dem „Potenzgesetz“ berechneten, von einigen Abweichungen abgesehen, leidlich überein, und zwar unabhängig von der Säureart. Die Beständigkeit steigt in der Reihenfolge: Äthylmercapto-, Methylmercapto- und Methoxy-triphenyl-carboniumsalze.

Bei den 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carboniumsalzen versagt das „Potenzgesetz“ vollständig. Hier sinkt die

Beständigkeit mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Chloratome. Die Werte liegen zum Teil ganz erheblich unter dem des entsprechenden, nicht substituierten Triphenyl-carboniumsalzes. Die mit dem Eintritt der Methylmercaptogruppe in o-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom verbundene Erhöhung der Beständigkeit der Triphenyl-carboniumsalze vermag also den die Beständigkeit vermindernenden Einfluß des zum Zentralkohlenstoffatom m-ständigen Chlors nicht auszugleichen (vgl. hierzu auch die optischen Eigenschaften auf S. 12). Die absoluten Werte für die Beständigkeiten der untersuchten Triaryl-carboniumsalze wechseln mit der Art des Anions¹⁾, doch ist die Reihenfolge der relativen Beständigkeiten von dem Anion unabhängig.

B. p-Reihe.			
V. p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloride.			
	A	B	C
Triphenyl-carboniumchlorid	5	1	1
p-Methylmercapto	25	5	5 [5]
p, p'-Dimethyldimercapto-	48	9,6	20,8 [10]
p, p', p''-Trimethyltrimercapto-	104	20,8	125 [20]
VI. p-Methoxy-triphenyl-carboniumchloride.			
p-Methoxy-	30	6	6 [6]
p, p'-Dimethoxy-	160	32	36 [30]
p, p', p''-Trimethoxy-	800	160	216 [150]

Hier stimmen die für die Beständigkeit gefundenen Werte mit den nach dem „Potenzgesetz“ berechneten nicht überein. Bei den p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloriden ändert sich die Beständigkeit mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Methylmercaptogruppen folgendermaßen: .

Triphenylcarboniumchlorid	1
p-Methylmercapto-	[1+n]
p, p'-Dimethylmercapto-	[1+n]. 2
p, p', p''-Trimethyltrimercapto - triphenyl - carboniumchlorid	[1+n]. 2 ² ,

¹⁾ Bei den mit Überchlorsäure erhaltenen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Eisessig-Überchlorsäure aus Eisessig und 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure hergestellt wurde. Es wäre möglich, daß es auf das mit der Überchlorsäure in die Lösung gelangte Wasser zurückzuführen ist, wenn die absoluten Werte für die Perchlorate niedriger gefunden wurden als für die Sulfate in den mit 40% Schwefelsäure haltigem Eisessig versetzten Lösungen.

bei den p-Methoxytriphenyl-carboniumchloriden¹⁾ dagegen wie folgt:

p-Methoxy-	[1+n]
p, p'-Dimethoxy-	[1+n] · 5
p, p', p''-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchlorid	[1+n] · 5 ² .

Die so berechneten Werte sind in den Tabellen V und VI unter C in Klammer beigefügt. Sprunghaft ändert sich die Beständigkeit der Triphenyl-carboniumchloride mit zunehmender Zahl der Auxochrome aber auch in der p-Reihe nicht. Sie steigt zwar nicht nach der üblichen Form des Baeyerschen Potenzgesetzes, aber doch auch ganz gesetzmäßig. Hiermit entfällt auch der Grund zu der etwaigen Annahme, daß eine der drei Arylgruppen eine von den anderen abweichende Konstitution besitzt. Beim Vergleich der erhaltenen Werte überrascht besonders, daß die Methylmercaptotriphenyl-carboniumsalze weniger beständig sind als die entsprechenden Methoxytriphenyl-carboniumsalze. Die Unterschiede sind in der p-Reihe bedeutender als in der o-Reihe, p, p'-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorid braucht zur Zersetzung etwa dreimal soviel Alkohol wie die entsprechende Methylmercaptoverbindung, und p, p', p''-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchlorid braucht zur Spaltung rund achtmal soviel Alkohol wie das entsprechende Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorid.

Dieses Ergebnis war weder nach dem allgemeinen Verhalten der Alkylphenylsulfide, noch nach dem besonderen, optischen, der Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze zu erwarten. Die Alkylphenylsulfide verhalten sich den tertiären fettaromatischen Aminen vom Typus des Dimethylanilins bei manchen Reaktionen weit ähnlicher als den, ihnen wohl formal näher stehenden, Alkylphenoläthern. Es sei nur an die Neigung der Alkylphenylsulfide zur Anlagerung von Dialkylsulfaten, die auch bei den Thiophenoläthern der Triphenylmethanreihe²⁾ noch nicht verschwunden ist, erinnert. Eine ähnlich leichte Addition von Dialkylsulfaten wurde unseres

¹⁾ Unsere von den von Baeyer und Villiger erhaltenen abweichenden Werte erklären sich wohl durch geringe Abweichungen in den Versuchsbedingungen.

²⁾ Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] 107, 366 (1924); Brand u. Groebe, dies. Journ. [2] 108, 14 (1924).

Wissens bei Phenoläther noch nicht beobachtet. Berücksichtigt man ferner die große optische Ähnlichkeit, ja teilweise vollständige optische Übereinstimmung der p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze mit den entsprechenden p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalzen, unter denen sich Malachitgrün und Krystallviolett durch verhältnismäßig große Beständigkeit gegen Hydrolyse auszeichnen, so durfte man mit einigem Recht erwarten, daß die p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze auch in der Beständigkeit gegen Hydrolyse mehr den p-Dimethylamino- als den p-Methoxytriphenyl-carboniumsalzen ähneln würden. Unsere Untersuchungen haben aber das gerade Gegenteil erwiesen, die p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze sind gegen Hydrolyse weit weniger beständig als die entsprechenden p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze.

Optische Eigenschaften und Beständigkeit gegen Hydrolyse stehen mithin bei den von uns untersuchten Triphenyl-carboniumsalzen in keinem unmittelbaren Zusammenhange miteinander, nur innerhalb der meisten Reihen gleich substituierter Triphenyl-carboniumsalze verlaufen Farbtiefe und Beständigkeit gegen Hydrolyse miteinander parallel.

Die Beständigkeit der (komplexen) Triaryl-carboniumsalze wird wesentlich von den um das Zentralkohlenstoffatom gruppierten Arylresten und deren Substituenten bestimmt. Halogen vermindert die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze, während die Gruppen $-\text{SCH}_3$, $-\text{OCH}_3$ und $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sie vergrößern, und zwar in der angegebenen Reihenfolge in steigendem Maße. In p-Stellung ist die Wirkung dieser Gruppen größer als in o-Stellung.

Welche Eigenschaften der Substituenten maßgebend sind für Art und Grad ihres Einflusses auf die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze, läßt sich heute noch nicht genau sagen. Fest steht aber, daß die farbvertiefende Wirkung eines Substituenten mit seinem Einfluß auf die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze nicht im Zusammenhange steht. Ebenso wenig ist Proportionalität zu erkennen zwischen der Fähigkeit gewisser Gruppen ($-\text{SCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) zur Bildung salzartiger Additionsverbindungen vom Typus der Ammonium- und Sulfoniumsalze mit dem Einfluß dieser Gruppen auf die Größe der

Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze. Beständen solche Beziehungen, so müßten die Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze sich in ihrer Beständigkeit mehr den Dimethylamino- als den Methoxy-triphenyl-carboniumsalzen nähern, und widerstandsfähiger sein als letztere. Nach Siegfried Skraup und Leo Freundlich¹⁾ ist ein Triaryl-carboniumsalz um so beständiger gegen Hydrolyse, je stärker die Substituenten das Zentral-kohlenstoffatom beanspruchen. Da mit dieser Beanspruchung auch die Tendenz zur Bildung von Triarylmethylen steigt²⁾, so ist auch diese der Beständigkeit der entsprechenden Triaryl-carboniumsalze proportional. Diese Beziehungen sind fraglos sehr bemerkenswert, aber einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise der Substituenten auf die Beständigkeit gestatten auch sie noch nicht.

Unsere Untersuchungen haben das überraschende Ergebnis gezeitigt, daß die p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze, namentlich Malachitgrün und Krystallviolett, nicht nur — wie schon lange bekannt — die auxochromfreien Triaryl-carboniumsalze erheblich an Beständigkeit gegen Hydrolyse übertreffen, sondern auch die ihnen optisch so nahe verwandten Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze. Es erscheint daher die Frage nicht unberechtigt, ob die große Beständigkeit gegen Hydrolyse, welche die p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze auszeichnet und die sicherlich die färberische Brauchbarkeit von Malachitgrün und Krystallviolett mitbegründet, zur Annahme einer besonderen Konstitution für p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze zwingt.

Die Aufstellung einer besonderen, von der der übrigen Triphenyl-carboniumsalze grundsätzlich verschiedenen Konstitution und Formel für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe würde dann zur zwingenden Notwendigkeit werden, wenn erhebliche Beständigkeit gegen Hydrolyse tatsächlich nur auf die p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze allein beschränkt und so die Verbindung mit den übrigen Triphenyl-carboniumsalzen in dieser Hinsicht abgeschnitten wäre. Dies ist aber nicht der Fall. So wenig die besonders tiefe Farbe nur den basischen

¹⁾ Ber. 55, 1073 (1922).

²⁾ J. Thiele, Ann. Chem. 319, 134 (1901).

Triphenylmethanfarbstoffen vorbehalten ist — wir finden sie ja auch bei den entsprechenden Methylmercaptoverbindungen —, so wenig ist es die große Beständigkeit. Und von den leicht hydrolysierbaren auxochromfreien Triphenyl-carboniumsalzen zu den basischen Triphenylmethanfarbstoffen hinauf führt eine Reihe von Carboniumsalzen mit steigender Beständigkeit gegen Hydrolyse, von denen die hochmethoxylierten Triphenyl-carboniumsalze, die Kauffmann und seine Mitarbeiter¹⁾ dargestellt haben, die Triphenylmethanfarbstoffe wohl nahezu erreicht haben.

Zur Erklärung der verschieden großen Widerstandsfähigkeit der Triphenyl-carboniumsalze gegen Hydrolyse reicht die einfache Komplexformel zurzeit aus. Die den einzelnen Triphenyl-carboniumsalzen charakteristische Farbe wird wesentlich bestimmt durch die ihren Substituenten eigene, auxochrom genannte, Wirkung auf das bei allen salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlingen in den Grundzügen gleich gebaute Chromogen $[\text{Ar}_3\text{C}]$. In gleicher Weise sind es besondere, mit den auxochromen nicht parallel verlaufende Einflüsse der Substituenten auf denselben Komplex $[\text{Ar}_3\text{C}]$, und nicht etwa durch die Substituenten hervorgerufene tiefgreifende Veränderungen im Molekülbau, welche jedem Triphenyl-carboniumsalz eine eigene Beständigkeit verleihen. Versuche zur strukturellen Auflösung des inneren Komplexes $[\text{Ar}_3\text{C}]$ auf Grund der verschiedenen Beständigkeit der Triphenyl-carboniumsalze müssen heute ebenso ergebnislos verlaufen wie die auf Grund der optischen Eigenschaften unternommenen. Weder die wirklichen, in den Substituenten tätigen Faktoren, die die Beständigkeit der Triphenyl-carboniumsalze bestimmen, noch deren Größe sind uns heute schon so bekannt, daß sie objektiv bei der Aufstellung von Formeln verwertet werden könnten.

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Ber. 45, 781 (1912); Z. f. physik. Chem. 100, 240—241 (1922).

Versuche zur Darstellung metakondensierter Ringsysteme in der aromatischen Reihe.

Von

Paul Pfeiffer.

(Experimentell bearbeitet von E. Prahl, W. Fitz und W. Stoll.)

(Eingegangen am 11. Oktober 1924.)

Vom Benzol und seinen Derivaten leiten sich, ganz in Übereinstimmung mit unseren stereochemischen Vorstellungen, fast nur Orthokondensationsprodukte ab. Eine Ausnahme stellen auf den ersten Blick die betainartigen Verbindungen ein. Diese Sonderstellung der Betaine ist aber, wie vor kurzem gezeigt werden konnte¹⁾, nur eine scheinbare, indem die bisher gebräuchlichen Konstitutionsformeln dieser Verbindungen durch heteropolare Formeln nicht cyclischer Art ersetzt werden müssen. Eine wirkliche Ausnahme aber bilden die in letzter Zeit von v. Braun und seinen Mitarbeitern aufgefundenen m- und p-Kondensationsprodukte.

So beschreibt v. Braun²⁾ das p-Dihydroindol (I), welches sich leicht durch Erhitzen von p-Chloräthylanilin darstellen und wieder leicht in diese Base zurückverwandeln läßt. Dann gibt v. Braun³⁾ an, daß das Julolidinjodmethylat (II) bei der Reduktion außer in Julolidin in eine tertiäre Base (III) mit 10gliedrigem heterocyclischem Ring übergeht; da diese Base zur Isophtalsäure abgebaut werden kann, so ist nicht daran zu zweifeln, daß ein m-kondensiertes Ringsystem vorliegt. Ein weiterer Metaringschluß gelang v. Braun⁴⁾ durch Reduktion von m-Xylylencyanid; neben dem ω, ω' -Diamino-m-diäthylbenzol

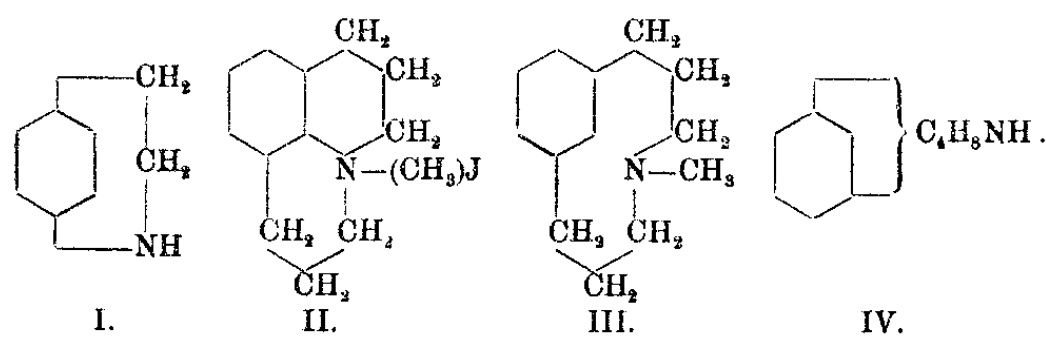
¹⁾ P. Pfeiffer, Ber. 55, 1762 (1922); P. Pfeiffer u. G. Haefelin, Ber. 55, 1769 (1922).

²⁾ J. v. Braun u. W. Gawrilow, Ber. 45, 1274 (1912).

³⁾ J. v. Braun, K. Heider u. W. Wyczatkowska, Ber. 51, 1215 (1918); J. v. Braun u. L. Neumann, Ber. 52, 2015 (1919).

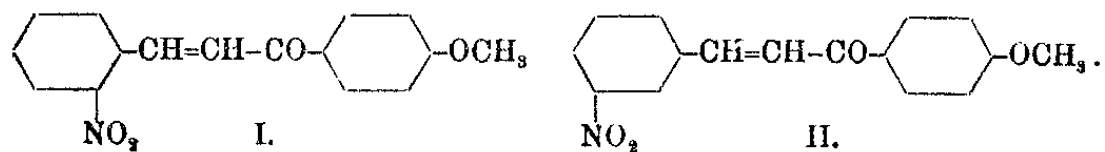
⁴⁾ J. v. Braun, L. Karpf u. W. v. Garn, Ber. 53, 98 (1920).

bildete sich das cyclische Imin (IV), welches sich wiederum in Isophtalsäure verwandeln ließ.

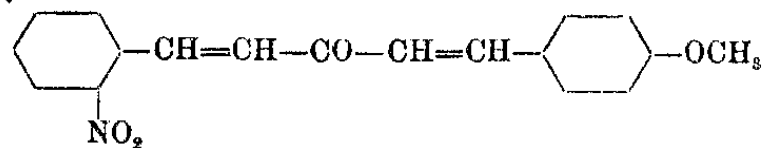


Bei der Untersuchung der Halochromie ungesättigter Aminoketone bot sich uns die Gelegenheit, die Frage des meta-Ringschlusses von einer neuen Seite aus anzufassen. Über die erhaltenen Resultate soll kurz berichtet werden.

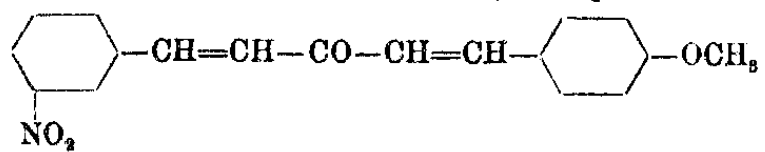
Durch Kondensation nitrierter aromatischer Aldehyde mit aromatischen gesättigten und ungesättigten Methylketonen lassen sich leicht nitrierte Ketone der Chalkon-, Dibenzalacetone- und Cinnamyliden-benzalacetonereihe darstellen. So erhält man aus o-Nitrobenzaldehyd und Acetylanisol das in grünlichgelben Blättchen vom Schmp. 110—111° krystallisierende o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (I), beim Ersatz von o-Nitrobenzaldehyd durch das m-Isomere das m-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (II), gelbstichige, kleine Blättchen vom Schmp. 153°:



Nimmt man bei diesen Kondensationsreaktionen statt Acetylanisol Anisalacetone, so entstehen die beiden Dibenzalacetone-derivate:

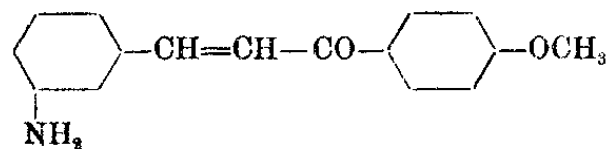


Fast farblose Blättchen; Schmp. 124°

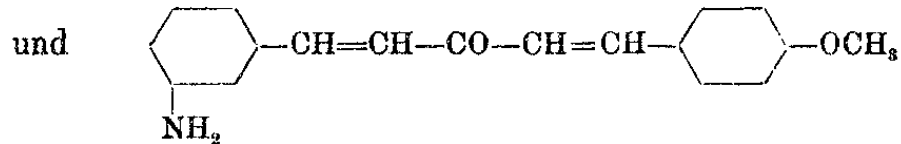


Gelbe Nadelchen; Schmp. 159—160°

Von diesen vier Nitrokörpern lassen sich die beiden meta-Derivate durch Reduktion mit $(\text{SnCl}_4)\text{H}_2$ in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig und Aufarbeiten der Reaktionsprodukte mit wäßrigem Alkali glatt zu den Aminen



Gelborange Blättchen; Schmp. 139—141°

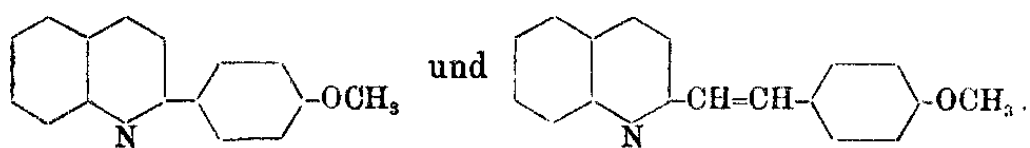


Orangegelbe Blättchen; Schmp. 146—148°

reduzieren.

Das Aminomethoxychalkon wurde durch sein Benzoylderivat (filzige Nadelchen vom Schmp. 161—162°), das Aminomethoxydibenzalacetone durch sein tieforangefarbenes Diperchlorat näher charakterisiert.

Als wir die beiden ortho-Nitrokörper nach dem gleichen Verfahren reduzierten, erhielten wir nicht die entsprechenden Aminoketone; es entstanden in guter Ausbeute, durch Wasserabspaltung zwischen dem Carbonylsauerstoff und der primär gebildeten Aminogruppe¹⁾, die beiden Chinolinderivate



Farblose Blättchen;
Schmp. 125—126°

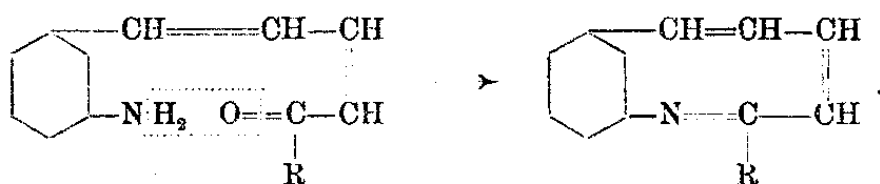
Farblose Blättchen;
Schmp. 126°

Von diesen beiden, in Eisessig himmelblau bzw. schwach grün fluoreszierenden Verbindungen ist das Anisalchinaldin identisch mit dem schon bekannten Kondensationsprodukt von Chinaldin und Anisaldehyd. Das Methoxyphenylchinolin ist noch unbekannt; es gibt ein gelbgrünes Hydrochlorid und ein kanariengelbes Perchlorat. Die entsprechenden Salze des um

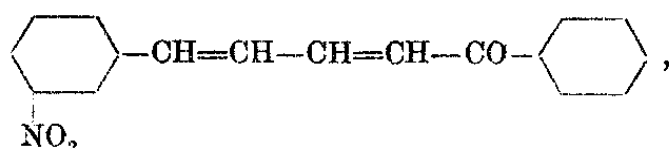
¹⁾ Diese Reaktion ist schon mehrfach zur Darstellung von Chinolinderivaten benutzt worden.

eine Äthylenlücke reicheren Anisalchinaldins sind orangegelb bzw. orange gefärbt.

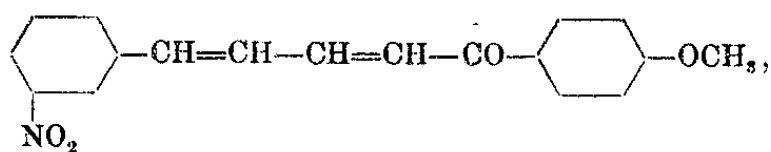
Nach alledem sind, wie zu erwarten war, die meta-Amino-derivate der Benzalacetophenon- und Dibenzalacetoneihe recht stabile Substanzen, während die entsprechenden ortho-Aminoverbindungen spielend leicht Ringschluß erleiden. Es mußte nun von Interesse sein, solche m-Aminokörper näher kennen zu lernen, bei denen zwischen dem NH_2 -haltigen Benzolkern und der Carbonylgruppe zwei Äthylenlücken eingeschaltet sind. Da ein Ringschluß in diesem Falle zu einem neungliedrigen heterocyclischen Ringsystem führen müßte, so war es nach den Resultaten der v. Braunschen Arbeiten nicht ausgeschlossen, daß ein solcher leicht erfolgen würde:



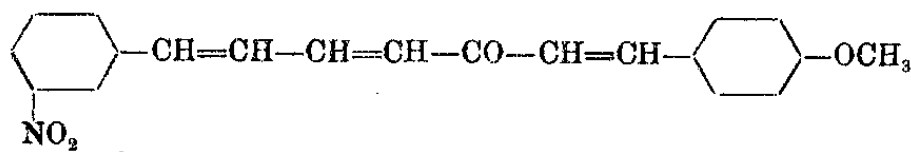
Es wurden daher durch Kondensation von m-Nitrozimtaldehyd mit Acetophenon, Acetylanisol und Anisalaceton die ungesättigten Ketone:



Hellgelbe, glänzende Nadelchen; Schmp. 157—158°



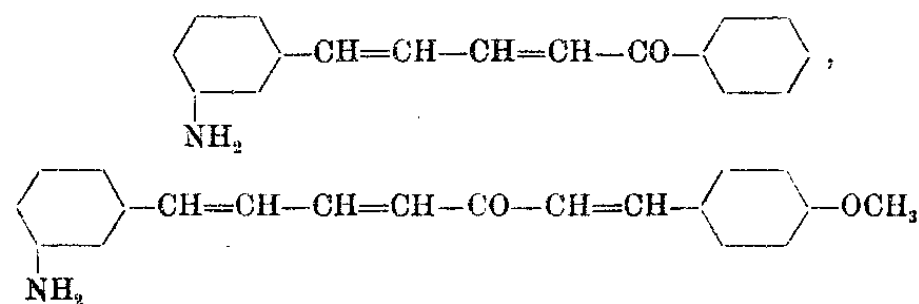
Goldgelbe Nadelchen; Schmp. 175—176°



Goldgelbe, glänzende Nadeln; Schmp. 167°

dargestellt. Von diesen drei Verbindungen wurden das m-Nitrocinnamyliden-acetophenon und das m-Nitrocinnamyliden-anisalaceton mit Zinnchlorür in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig reduziert. Die auf die übliche Weise isolierten Amine ent-

hielten aber keinen heterocyclischen Ring. Gemäß der Analyse und den Eigenschaften der Reduktionsprodukte lagen die Aminoketone:



vor. Solche Aminoketone müssen nach den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Halochromieerscheinungen mindestens zwei Reihen von Salzen geben, gelbe Salze mit einem Äquivalent Säure, in denen die auxochrome Aminogruppe abgesättigt ist, und tieffarbige Salze mit zwei Äquivalenten Säure, in denen das zweite Säuremolekül an den Carbonylsauerstoff gebunden ist.¹⁾ In der Tat geben die beiden Aminoketone gelbe salzsaure Salze mit einem Molekül HCl und tieffarbige Perchlorate mit zwei Molekülen HClO₄. Das Diperchlorat des m-Aminocinnamyliden-acetophenons ist tief dunkelrot, das Diperchlorat des m-Aminocinnamyliden-anisalacetons violettstichig schwarz gefärbt.

Damit ist also gezeigt, daß in dem von uns untersuchten Falle der meta-Ringschluß nicht erfolgt, auch dann nicht, wenn ganz die gleichen Bedingungen eingehalten werden, die glatt zur Bildung eines entsprechend konstituierten orthokondensierten Sechsrings führen.²⁾ Da es immerhin möglich wäre, daß ungünstige Konfigurationsverhältnisse unserer ungesättigten Ketone das negative Resultat mitbedingen, so sollen noch Versuche mit den zugehörigen gesättigten Ketonen oder verwandten Verbindungen angestellt werden.

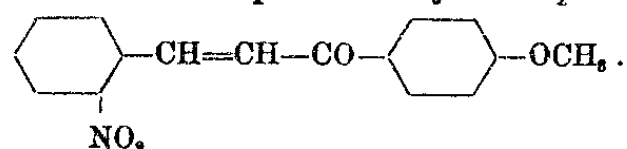
¹⁾ Daß ungesättigte Aminoketone außerdem noch tieffarbige Salze mit einem Äquivalent Säure geben können (die Säure ist dann an den Carbonylsauerstoff gebunden), wird in einer der nächsten Arbeiten gezeigt werden.

²⁾ Erhitzen der Aminoketone auf höhere Temperatur führte ebenfalls keine Wasserabspaltung herbei.

Versuchsteil.

a) Nitroketone.

1. o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon,



Man gibt zu einer heißen Lösung von 6 g p-Acetylanisol (dargestellt nach Gattermann, Ehrhardt und Maisch¹⁾) und 6 g o-Nitrobenzaldehyd in etwa 150 ccm absolutem Alkohol 5 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natronlauge, schüttelt kräftig um und läßt die Flüssigkeit offen stehen. Nach einigen Stunden scheiden sich aus der inzwischen dunkler gewordenen Lösung feine, gelblichgrüne Krystallblättchen ab, die am nächsten Tag abgesaugt und über CaCl_2 getrocknet werden. Ausbeute an Rohprodukt 3,35 g = 29,6% der theoretischen Menge, bezogen auf Acetylanisol. Schmp. 110—111°.

Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: schwach grünlichgelbe Blättchen vom Schmp. 113—115°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig usw. Farbe der Lösung in konzentrierter H_2SO_4 : orangegelb mit grüngelbem Ablauf; Farbe der Trichloressigsäurelösung: grünstichig gelb.²⁾

0,1450 g gaben 6,2 ccm N bei 18° und 767 mm.

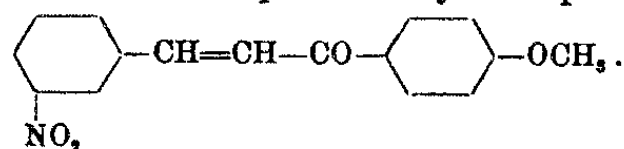
Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$:

N 4,95

Gefunden:

5,06%.

2. m-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon,



Man gibt zu einer warmen Lösung von 1 g p-Acetylanisol und 1 g m-Nitrobenzaldehyd in 30 ccm absolutem Alkohol 0,8 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natronlauge, schüttelt

¹⁾ Ber. 23, 1200 (1890).

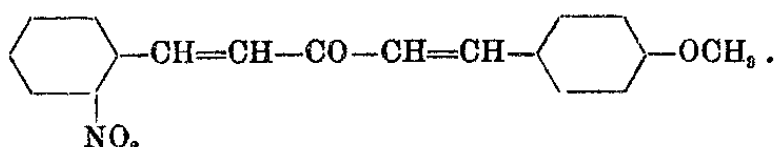
²⁾ Die Farbenangaben beziehen sich in der vorliegenden Arbeit auf 0,02 g Substanz und 2 ccm Flüssigkeit.

um und läßt die Lösung in einem Erlenmeyer offen stehen. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald dunkler und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Ausbeute an abgesaugtem und getrocknetem Rohprodukt 1,2 g. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: gelbstichige, glänzende, kleine Nadelchen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 153° schmelzen. Gut löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb gefärbt (Ablauf grüngelb), die Lösung in Trichlor-essigsäure orangegelb (Ablauf farblos).

0,1820 g gaben 0,4535 g CO₂ und 0,0792 g H₂O.
0,1466 g „ 6,4 ccm N bei 18° und 767 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ O ₄ N:	Gefunden:
C 67,84	67,96 %
H 4,60	4,87 „
N 4,95	5,17 „

3. o-Nitrobenzal-anisalaceton,



Man gibt zu der kalten Lösung von 1,7 g Anisalaceton (dargestellt nach Baeyer und Villiger¹⁾) und 1,4 g o-Nitrobenzaldehyd in 40 ccm absolutem Alkohol 1,2 ccm 10 prozent. alkoholischer Natronlauge. Die Flüssigkeit färbt sich rot, dann tiefrot und scheidet nach einigen Minuten einen gelben Krystallbrei ab, der abgezogen und aus Alkohol umkrystallisiert wird.

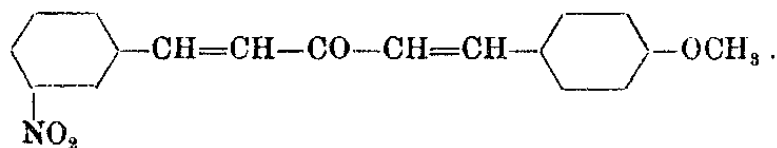
Grünstichig gelbe Blättchen vom Schmp. 124°. Ausbeute 0,8 g. Am Licht färben sich die Krystalle orange. Löslich in Eisessig, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol und Toluol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist satt orangerot gefärbt (Ablauffarbe: tief orangerot); die Schwefelsäurelösung des entsprechenden NO₂-freien Körpers ist undurchsichtig blutrot gefärbt (Ablauffarbe ebenfalls tief orangerot). Trichlor-essigsäure gibt eine tief orangerote Lösung mit orangegelbem Ablauf.

¹⁾ Ber. 35, 1191 (1902).

0,1012 g gaben 4,0 ccm N bei 13° und 764 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
N	4,50	4,69 %.

4. m-Nitrobenzal-anisalaceton,

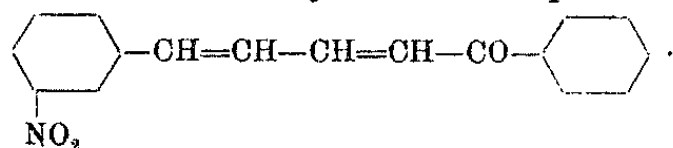


Versetzt man eine kalte Lösung von 1,7 g Anisalaceton und 1,4 g m-Nitrobenzaldehyd in 40 ccm absolutem Alkohol mit 1,2 g 10 prozent. Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald tief dunkelrot; nach einigen Minuten scheidet sich ein gelber Krystallbrei aus, der abgesaugt und aus Toluol umkrySTALLISIERT wird. Glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 159 bis 160°; Ausbeute 0,8 g. Gut löslich in Toluol, Chloroform, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist satt orangerot gefärbt mit tief orangerotem Ablauf; die Lösung in Trichloressigsäure ist tief orangerot (Ablauf orange gelb).

0,1906 g gaben 7,6 ccm N bei 24° und 768 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
N	4,50	4,63 %.

5. m-Nitrocinnamyliden-acetophenon,



Darstellung des m-Nitrozimtaldehyds aus m-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd in wäßrigem Alkohol mit 10 prozent. wäßriger Natronlauge.¹⁾ Ausbeute aus 20 g m-Nitrobenzaldehyd und 7 g Acetaldehyd 21 g Rohprodukt. Aus Eisessig umkrySTALLISIERT: schwach gelbliche Kryställchen vom Schmp. 114 bis 115,5° (Literatur 116°).

Als bestes Verfahren zur Darstellung des Ketons hat sich nach zahlreichen Vorversuchen, bei denen die Mengenverhältnisse der Komponenten, wie auch die Konzentrationsbedingungen weitgehend geändert wurden, das folgende bewährt:

¹⁾ F. Kinkelin, Ber. 18, 484 (1885).

Man löst 6 g m-Nitrozimtaldehyd und 30 g Acetophenon in 150 ccm heißem Methylalkohol, läßt die Lösung erkalten und fügt tropfenweise 5 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natronlauge hinzu. Die Lösung färbt sich rasch dunkelrot, schon nach 5 Minuten scheiden sich schöne, gelbe Nadeln ab; nach 3 Stunden ist die ganze Flüssigkeit von gelben Nadeln durchsetzt, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Die Ausbeute an Rohprodukt (Schmp. 156°) beträgt 5,9 g = 62,4% der berechneten Menge, bezogen auf m-Nitrozimtaldehyd.

Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem Eisessig oder Wasser, oder besser noch aus heißem Essigsäureanhydrid erhält man kleine, hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 157—158°. Das Keton ist in der Wärme gut löslich in Benzol, Toluol, Eisessig, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, fast unlöslich in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine blutrote Lösung mit orangerotem Ablauf.

0,0698 g gaben 3,0 ccm N bei 17° und 752 mm.

0,1438 g „ 6,0 ccm N bei 17° „ 751 mm.

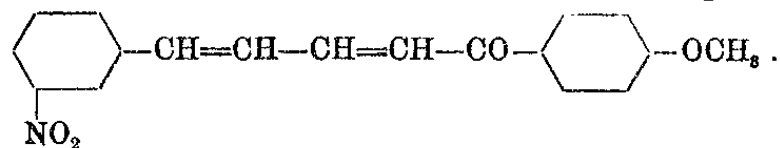
Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N$:

N 5,02

Gefunden:

5,01 4,85%.

6. m-Nitrocinnamyliden-p-methoxyacetophenon,



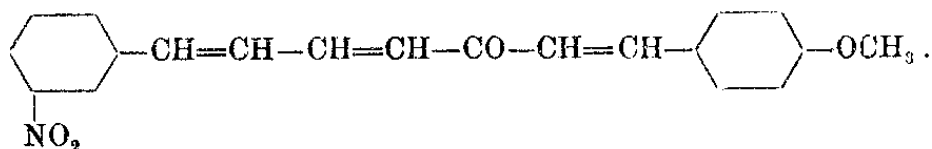
Die Lösung von 1,2 g m-Nitrozimtaldehyd und 1 g p-Acetylanisol in 100 ccm absolutem Alkohol wurde bei 15° mit 1,6 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natronlauge versetzt. Das Gemisch färbte sich bald weinrot und setzte nach einigen Stunden gelbe Nadeln ab, die abgesaugt und mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen wurden. Ausbeute 0,7 g (34% der berechneten Menge, bezogen auf p-Acetylanisol). Aus heißem Eisessig umkrystallisiert: goldgelbe, rosettenartig vereinigte Nadeln vom Schmp. 175—176° (Schmelze klar bräunlich). Löslich in Benzol, Toluol, Eisessig und Alkohol, nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: undurchsichtig blutrot mit gelbstichig orangem Ablauf. Die entsprechende NO_2 -freie Verbindung löst sich blutrot mit orangerotem Ablauf.

0,0730 g gaben 2,8 ccm N bei 17° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N$:
N 4,50

Gefunden:
4,52 %.

7. m-Nitrocinnamyliden-anisalaceton,



Entsteht durch Kondensation von m-Nitrozimtaldehyd mit Anisalaceton. Darstellung des m-Nitrozimtaldehyds vgl. unter 5. Darstellung des Anisalacetons nach A. Einhorn und J. P. Grabfield¹⁾; Ausbeute 6,2 g aus 11 g Aceton und 5 g Anisaldehyd; aus Äther umkrystallisiert: Schmp. 74°.

Eine Lösung von 0,5 g m-Nitrozimtaldehyd und 0,5 g Anisalaceton in 20 ccm absolutem Alkohol wurde bei 20° mit 0,5 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natronlauge versetzt. Beim Umschütteln färbte sich das Gemisch sofort weinrot und setzte nach einigen Minuten gelbe Körnchen und Warzen ab, die nach etwa 8 Stunden abgesaugt wurden. Ausbeute 0,62 g = 65% der berechneten Menge, bezogen auf Anisalaceton. Schmelzpunkt des Rohproduktes 153—155°. Aus Eisessig umkrystallisiert: goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 167°. Löslich in Benzol, Toluol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: fast undurchsichtig tiefrot-violett mit bordeauxrotem Ablauf. Das entsprechende NO_2 -freie Produkt zeigt fast die gleiche Lösungsfarbe.

6,870 mg gaben 0,266 ccm N bei 25° und 758 mm.

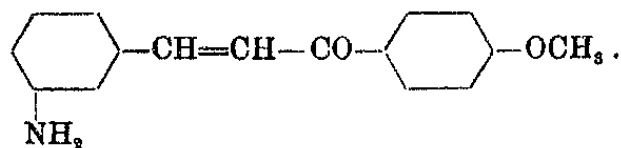
8,196 mg „ 0,310 ccm N bei 27° „ 754 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_4N$:
N 4,18

Gefunden:
4,42 4,27 %.

b) Aminoketone.

1. m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon,



Man leitet in das Gemisch von 10 g Zinnchlorür und 20 ccm Eisessig so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis

¹⁾ Einhorn u. Grabfield, Ann. Chem. 243, 863 (1888).

das Zinnchlorür gelöst ist und gibt zur klaren Flüssigkeit 1 g feingepulvertes m-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon. Die Mischung nimmt sogleich eine rötliche Farbe an und erwärmt sich; sie wird so lange am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung eingetreten ist und dann sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wird filtriert (Filtrat I) und der Rückstand mit einem Gemisch von 30 ccm 10 prozent. Salzsäure und 50 ccm Wasser ausgezogen. Man erhält ein Filtrat II, welches mit Filtrat I vermischt und dann so lange mit 10 prozent. Natronlauge versetzt wird, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Das abgeschiedene Amin wird nach einigen Stunden abgezogen, gut mit Wasser ausgewaschen und dann auf Ton getrocknet. Ausbeute 0,6 g. Aus Toluol umkrystallisiert: gelborange Blättchen vom Schmp. 139—141°; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, Eisessig, Chloroform und Toluol. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: gelborangefarben mit grünstichig gelbem Ablauf; die entsprechende NH_2 -freie Verbindung verhält sich genau so. Lösung in Trichloressigsäure: gelb mit farblosem Ablauf. Konzentrierte Salzsäure löst das Amin beim Erwärmen mit schön goldgelber Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser hellt sich die Farbe stark auf.

0,1088 g gaben 5,3 ccm N bei 20° und 756 mm.

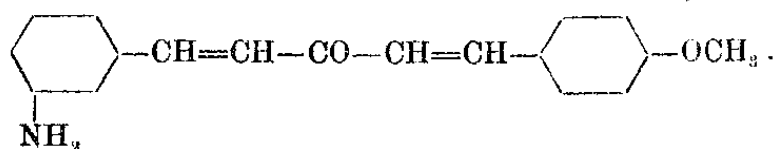
Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$:		Gefunden:
N	5,54	5,65 %.

Benzoylierung: Dreistündiges Erhitzen des Amins auf dem Wasserbade am Steigrohr mit einem Überschuß an Benzoylchlorid. Zerstören des nicht verbrauchten Benzoylchlorids durch Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Alkohol. Absaugen des Niederschlages und Umkrystallisieren desselben aus einem Gemisch von 60 Tln. Eisessig und 40 Tln. Wasser. Filzige Nadelchen vom Schmp. 161—162°.

0,1042 g gaben 3,6 ccm N bei 19° und 765 mm.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$:		Gefunden:
N	3,92	3,89 %.

2. m-Aminobenzal-anisalaceton,



Man übergießt 10 g Zinnchlorür mit 20 ccm Eisessig, leitet in das Gemisch bis zur Auflösung des Zinnchlorürs trockenen Chlorwasserstoff ein, gibt 1 g feingepulvertes m-Nitrobenzal-anisalaceton hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade am Steigrohr, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Beim Erkalten setzt sich allmählich ein dunkler Niederschlag ab, der abfiltriert und mit 30 ccm 10 prozent. Salzsäure ausgekocht wird. Die mit dem Filtrat des dunklen Niederschlages vereinigte Auskochung wird durch Zusatz von 10 prozent. Natronlauge stark alkalisch gemacht, und das abgeschiedene freie Amin, nachdem es sich abgesetzt hat, abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Orangegelbe Blättchen vom Schmp. 146—148°. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigäther und Toluol. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: fast undurchsichtig blutrot mit orangem Ablauf; Farbe weitgehend übereinstimmend mit der H_2SO_4 -Lösung der entsprechenden NH_2 -freien Verbindung. Lösung in Trichlor-essigsäure: tief rotorange mit orangegelbem Ablauf. Konzentrierte Salzsäure löst beim Erwärmen mit tief orangeroter Farbe, die sich beim Verdünnen der Lösung mit H_2O stark aufhellt.

0,1464 g gaben 6,2 ccm N bei 18° und 765 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$:
N 5,02

Gefunden:
5,00 %.

Perchlorat. Man gibt zur Lösung desamins in möglichst wenig warmem Eisessig einen Überschuß an 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure. Nach wenigen Minuten Abscheidung bordeauxroter Krystalle, die auf Ton neben Natronkalk im Vakuumexsiccator getrocknet werden.

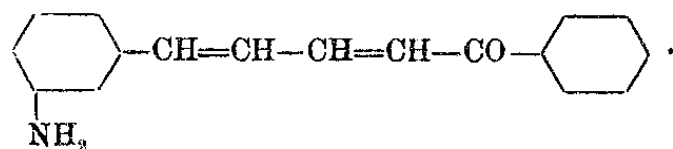
Probe I. 0,1548 g gaben 0,0919 g AgCl; 0,1045 g gaben 0,0624 g AgCl.

Probe II. 0,0830 g gaben 0,0490 g AgCl.

(Cl-Best. mit AgNO_3 + rauch. HNO_3 im Einschmelzrohr.)

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{18}H_{17}O_2N, 2HClO_4:$		I.	II.	
Cl	14,77	14,68	14,77	14,60 %.

3. m-Aminocinnamyliden-acetophenon,



Man leitet in eine Aufschlämmung von 20 g Zinnchlorür in 38 ccm Eisessig so lange Chlorwasserstoff ein, bis sich der Bodenkörper gelöst hat und trägt dann in die Lösung allmählich unter Umschütteln 2,5 g feingepulvertes m-Nitrocinnamylidenacetophenon ein, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrot färbt. Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch noch $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf dem Wasserbade. Es scheiden sich bald braune Krystalle ab, die nach 12 Stunden abgesaugt und in warmem Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure gelöst werden. Die vorher filtrierte hellgelbe Lösung wird unter Umrühren in überschüssige zweifach normale Natronlauge gegossen und das in gelben Flocken abgeschiedene Amin auf einem Faltenfilter abfiltriert und auf Ton getrocknet. (Beim Absaugen des Niederschlags tritt leicht Oxydation ein.)

Das noch stark verunreinigte Amin wird nun mit 12 ccm Toluol ausgekocht. Aus dem klaren Filtrat scheiden sich beim Erkalten schöne gelbe Krystalle ab, die bei 152° schmelzen; die Ausbeute beträgt $0,73\text{ g} = 32,7\%$ der berechneten Menge. Beim nochmaligen Umkrystallisieren des Amins aus Toluol steigt der Schmelzpunkt auf $152\text{--}153^\circ$. Das Amin ist leicht löslich in Toluol und Eisessig, gut löslich in Alkohol; in wäßriger Salzsäure löst es sich ebenfalls klar auf.

0,1498 g gaben 0,4504 g CO_2 und 0,0814 g H_2O .
0,0988 g „ 4,6 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON:$		Gefunden:
C	81,89	82,03 %
H	6,07	6,08 „
N	5,62	5,56 „

Für ein H_2O -Abspaltungsprodukt von der Formel $C_{17}H_{13}N$ würden sich 88,31 % C und 5,63 % H berechnen.

Salzsaures Salz. Man versetzt das Amin mit wenig konzentrierter Salzsäure, dann mit etwas Wasser und erwärmt. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten glänzende, fast farblose Blättchen aus, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden.

0,0685 g gaben 0,0341 g AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON, HCl$:
Cl 12,41

Gefunden:
12,31%

Perchlorat. Man erwärmt das Amin vorsichtig mit einem nicht zu großen Überschuß an 70prozent. wäßriger Überchlorsäure. Es entsteht eine klare, tieffarbige Lösung, aus der sich beim Erkalten glänzende, tief dunkelrote, fast schwarze Blättchen abscheiden, die auf Ton über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet werden. An der Luft färbt sich das Perchlorat unter Abgabe von $HClO_4$ allmählich hellgelb, mit Wasser tritt sofort Gelbfärbung ein.

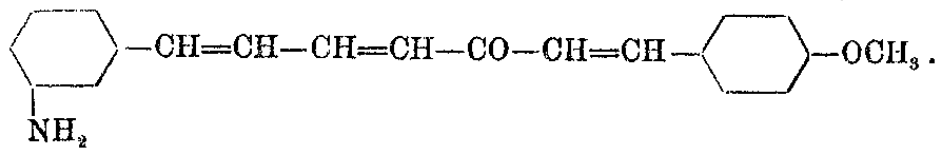
0,1819 g gaben 0,1059 g AgCl.

0,0602 g „ 0,0359 g „ .

Ber. für $C_{17}H_{15}ON, 2HClO_4, 2H_2O$:
Cl 14,58

Gefunden:
14,40 14,75%

4. m-Aminocinnamyliden-anisalaceton,



Man leitet in ein Gemisch von 8 g Zinnchlorür und 15 ccm Eisessig so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis sich der Bodenkörper gelöst hat und trägt in die Flüssigkeit ganz allmählich unter fortwährendem Umschütteln 0,5 g fein gepulvertes m-Nitrocinnamyliden-anisalaceton ein. Dann erwärmt man das bordeauxrot gefärbte Reaktionsgemisch $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr und läßt die nunmehr dunkel rotviolette Lösung erkalten. Es setzen sich tief violette Krystallkörnchen ab, die nach 24 Stunden abfiltriert und im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet werden, wobei sie sich unter Abgabe von HCl stark aufhellen. Übergießt man das Salz mit Wasser, so hinterbleibt ein gelbbraunes Produkt, das

in Wasser nur schwer löslich ist, sich aber auf Zusatz von etwas Salzsäure in heißem Wasser klar mit gelber Farbe löst.¹⁾ Aus dieser gelben Lösung fällt auf Zusatz von 10 Prozent überschüssiger Natronlauge das freie Amin in ockergelben, zinnfreien Flocken aus, die, durch ein Faltenfilter abfiltriert²⁾, nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei etwa 155° schmelzen.

Das freie Amin ist spielend leicht löslich in Eisessig, beim Erwärmen auch leicht löslich in Toluol, Äthyl- und Methylalkohol. Aus wäßrigem Methylalkohol einmal umkrystallisiert, schmilzt es ziemlich scharf bei 162°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Amin mit tief bordeauxroter Farbe und carminrotem Ablauf; beim Eingießen der H₂SO₄-Lösung in Wasser verschwindet die Farbe.

Perchlorat. Man löst das Amin in wenig Eisessig und versetzt die Lösung mit einem Überschuß an 70 Prozent wäßriger Überchlorsäure. Aus der dunkelrot violetten Lösung scheiden sich nach kurzem Stehen kleine, fast schwarze, glänzende Blättchen ab, die einen Stich ins Violette haben. Auf Ton abgepreßt, hält sich das Perchlorat im Vakuumexsiccator längere Zeit unverändert. In schwach erwärmtem Wasser löst es sich nahezu vollständig mit gelber Farbe auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es. Das Perchlorat wurde nicht analysiert.

Salzsaures Salz. Das mit KOH aus dem Rohchlorid gewonnene freie Amin wird in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst; die gelbe Lösung wird heiß filtriert und erkalten gelassen. Das salzsaure Salz scheidet sich dann in kleinen, braungelben Krystallblättchen aus, die neben Natronkalk getrocknet werden. Das Chlorhydrat gibt, wie das freie Amin, mit konzentrierter Schwefelsäure eine fast undurchsichtige, bordeauxrote Lösung mit carminrotem Ablauf.

0,0731 g gaben 0,0310 g AgCl.

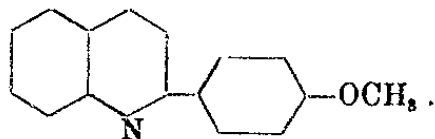
Berechnet für C₂₀H₁₅O₂N, HCl:
Cl 10,38

Gefunden:
10,49 %.

¹⁾ Beim Erkalten der gelben Lösung Abscheidung kleiner, glitzernder, gelber Blättchen, die etwas zinnhaltig sind.

²⁾ Beim Absaugen findet leicht Verharzung desamins (Oxydation durch den Luftsauerstoff) statt.

c) Chinolinderivate.

1. α -Anisylchinolin,

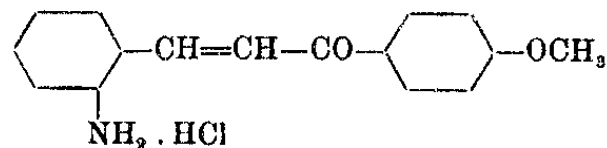
Man leitet in die Aufschlammung von 8 g Zinnchlorür in 15 ccm Eisessig so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist, trägt 0,5 g fein pulverisiertes o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon ein und erhitzt die gelbrote Reaktionsmasse am Steigrohr auf dem Wasserbade, bis der Nitrokörper verschwunden ist. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem kanariengelben Krystallbrei, der abgesaugt wird. Die Aufarbeitung der rotbraun gefärbten Mutterlauge lohnt sich nicht.

Das gelbe (zinnhaltige) Chlorhydrat¹⁾ wird in heißer, etwa 3 prozent. wäßriger Salzsäure gelöst und die filtrierte, noch warme Lösung bis zur stark alkalischen Reaktion mit 10 prozent. Natronlauge versetzt. Die freie Chinolinbase scheidet sich dann in weißlich grauen Flocken ab, die mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Aus heißem, absolutem Alkohol krystallisiert das Amin in großen, farblosen Blättchen, die bei 125–126° schmelzen. Ausbeute 65 % der berechneten Menge. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Toluol, Äther, Chloroform und Eisessig. Die Eisessiglösung ist farblos und zeigt himmelblaue Fluoreszenz; auch die fast

¹⁾ Dieses Salz löst sich in wäßriger 70 prozent. Überchlorsäure (mit oder ohne Zusatz von Eisessig) mit schwach gelber Farbe und farblosem Ablauf. Da das Keton



mit Eisessig + Überchlorsäure eine tief orangefarbene Lösung mit tiefgelbem Ablauf gibt, so kann in obigem Salz nicht etwa die Verbindung



vorliegen; das aus der Reaktionsmasse auskrystallisierte Salz muß schon ein Chinolinderivat sein.

farblose (gelbliche) Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert schön blau.

0,0910 g gaben 0,2730 g CO₂ und 0,0450 g H₂O.
 0,1234 g „ 6,4 ccm N bei 17° und 764 mm.
 0,1279 g „ 6,9 ccm N bei 17° „ 761 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ ON:		Gefunden:
C	81,70	81,82 %
H	5,53	5,54 „
N	5,96	6,14 „

Perchlorat. Scheidet sich aus der grünlich gelben Lösung der Base in wenig heißer 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure beim Erkalten in kanariengelben Nadelchen aus, die gut über Natronkalk getrocknet werden. Ausbeute 0,6 g aus 0,5 g Base.

0,1127 g gaben 0,0492 g AgCl.

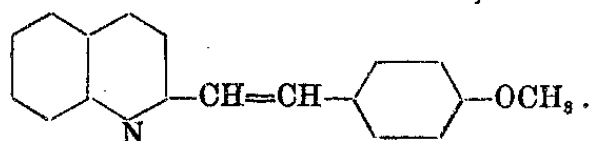
Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ ON, HClO ₄ :		Gefunden:
Cl	10,56	10,80 %

Salzsaures Salz. Die heiße, grünstichig gelbe Lösung der Base in möglichst wenig konzentrierter, mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser versetzter Salzsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von gelbgrünen, asbestartigen Fäden, die zur Befreiung von anhaftendem Chlorwasserstoff tagelang über Natronkalk getrocknet werden.

0,0840 g gaben 0,0453 g AgCl.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ ON, HCl:		Gefunden:
Cl	13,06	13,34 %

2. Anisalchinaldin,



Man leitet in das Gemisch von 16 g Zinnchlorür und 30 ccm Eisessig so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis das Salz gelöst ist und gibt 1 g fein gepulvertes o-Nitrobenzal-anisalaceton hinzu. Die Mischung färbt sich unter Erwärmung rot; sie wird so lange auf dem Wasserbad am Steigrohr erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Dann läßt man erkalten, saugt nach etwa 12 Stunden das auskristallisierte Anisalchinaldinsalz ab und zieht das Rohprodukt mit verdünnter heißer Salzsäure aus. Übersättigt man nun die mit dem ur-

sprünglichen Filtrat vermischte HCl-Lösung mit 10prozent. wäßriger Natronlauge, so scheidet sich die freie Base in zinnfreiem Zustand aus.

Aus verdünntem oder absolutem Alkohol mehrfach umkrystallisiert: farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 126°, die sich mit orangestichig gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz spielend in Eisessig lösen. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ebenfalls grüne Fluoreszenz (die Kriställchen selbst färben sich mit konzentrierter H_2SO_4 orangerot). Die Verbindung ist nach Aussehen und Eigenschaften identisch mit dem Kondensationsprodukt von Chinaldin und Anisaldehyd¹⁾, auch zeigt die Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression.

0,0616 g gaben 0,1869 g CO_2 und 0,0322 g H_2O .

2,560 mg „ 0,120 ccm N bei 14° und 765 mm.

3,690 mg „ 0,176 ccm N bei 17° „ 765 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$:

C 82,76

H 5,74

N 5,37

Gefunden:

82,74 %

5,65 „

5,64 5,66 %.

Perchlorat. Aus der orangegelben Lösung der Base in siedendem Eisessig scheiden sich nach Zusatz von 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure beim Erkalten allmählich glänzende, orangefarbene Nadeln aus, die auf Ton neben Natronkalk gut getrocknet werden.

0,1121 g gaben 0,0460 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}, \text{HClO}_4$:

Cl 9,81

Gefunden:

10,15 %

Salzsaures Salz. Aus der tief orangefarbenen Lösung des Amins in heißer konzentrierter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz beim Erkalten in orangegelben Nadelchen aus. Als orangegelbes Pulver erhält man das Salz beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Benzollösung der Base.

Bonn, Chem. Institut der Universität, im September 1924.

¹⁾ Bialon, Ber. 35, 2786 (1902).

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Erlangen.

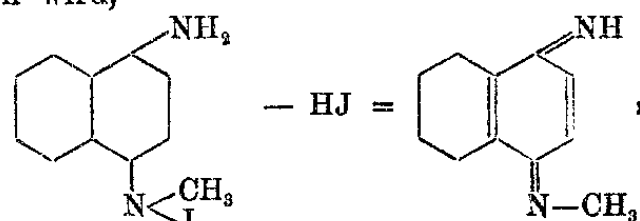
I. Zur Kenntnis substituierter γ -Aminochinoline.¹⁾

Von

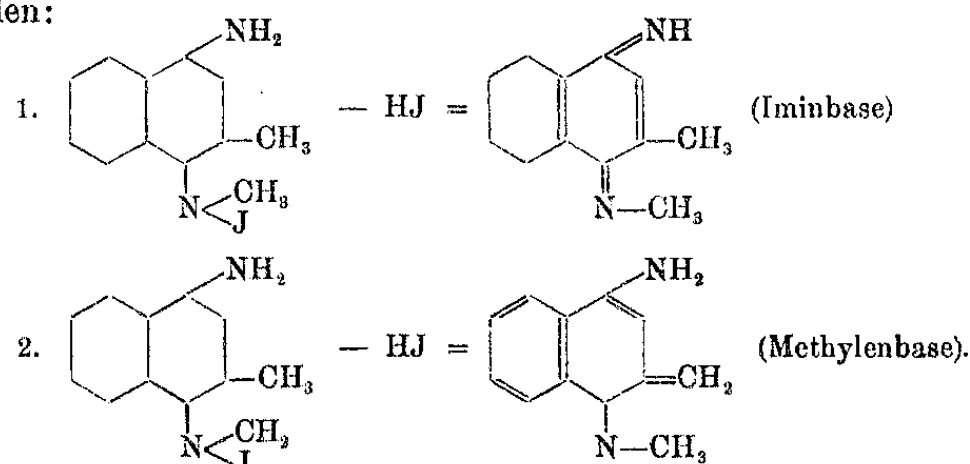
Otto Fischer, Emil Diepolder† und Edgar Wölfel.

(Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren Untersuchungen E. Diepolders mit Steinhäuser, Dachlauer, Deuerlein.²⁾ Es sollte festgestellt werden, ob die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den γ -Aminochinaldiniumsalzen ebenso verläuft, wie aus den entsprechenden Chinoliniumsalzen. Während bei den letzteren die Formulierung in folgender Weise angenommen wird,



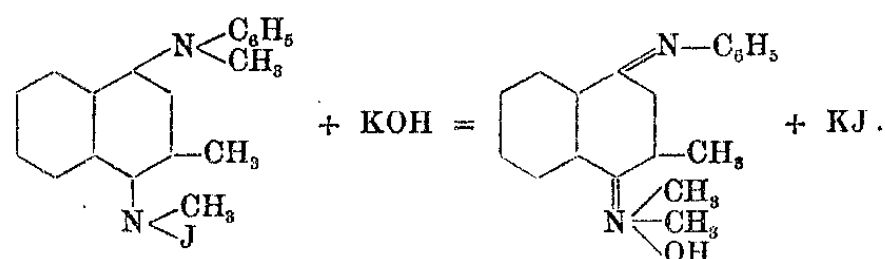
kann bei den ersteren die Reaktion in zweifacher Weise stattfinden:



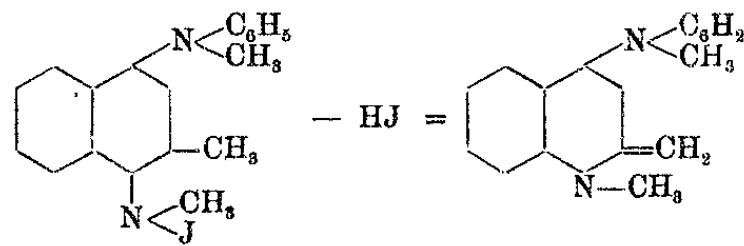
¹⁾ Diss. von E. Wölfel, Erlangen 1921.

²⁾ Dies. Journ. [2] 93, 389 (1916).

Da die letztere Reaktion bei den Chinaldiniumalkylaten mit oder ohne γ -Substituenten so äußerst leicht eintritt, wie dies außer durch ältere Arbeiten in der neueren Zeit besonders durch Erich Rosenhauer im hiesigen Laboratorium bewiesen wurde, so liegt vorläufig kein stichhaltiger Grund vor, die Formulierung nach 2. zugunsten von 1. aufzugeben. Hierzu kommt noch, daß γ -Chlorchinaldiniumjodid nicht nur mit Anilin, sondern auch mit Monomethylanilin, wenn auch schwerer, reagiert. Da dieses letztere Produkt ebenfalls mit Alkali eine ätherlösliche Base gibt, so müßte man hier eine Wanderung von Methyl vom Anilinstickstoff annehmen, was zurzeit nicht gerade wahrscheinlich erscheint.



Wir formulieren also nach 2:



Versuchsteil.

Als Ausgangsmaterial diente γ -Chlorchinaldin, das im wesentlichen nach den Angaben von Conrad und Limpach¹⁾ dargestellt wurde. Der nach L. Knorr²⁾ aus frisch destilliertem Anilin und reinem Acetessigester gewonnene β -Phenylamido- α -crotonsäureäthylester wurde in einer geräumigen Retorte rasch auf 190° erhitzt, wobei Reaktion unter Rotfärbung der Masse eintritt und die Temperatur von selbst bis etwa 240° steigt, bei letzterer Temperatur erhielt man die Reaktion noch etwa 10 Minuten. Der harzige, zähflüssige Retortenrückstand wurde mit heißem Wasser mehrmals ausgekocht, wobei neben

¹⁾ Ber. 20, 944 (1887).

²⁾ Ber. 20, 1397 (1887).

dem γ -Oxychinaldin auch etwas Harz in Lösung ging. Man kochte daher zur Entfernung des letzteren den wäßrigen Auszug mit etwas Tierkohle und dampfte das Filtrat bis zur Abscheidung des Oxykörpers ein. Das reine γ -Oxychinaldin kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, büschelförmigen, farblosen Nadeln mit Krystallwasser. Die Ausbeute der bei 110° getrockneten Substanz betrug etwa 16% der Theorie.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid erfolgt ziemlich glatt, wenn man folgendermaßen verfährt. Man verreibt gleiche Mole der Substanzen, setzt etwas Phosphoroxychlorid zu und erhitzt im offenen Kolben etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf nicht höher als 110 — 115° . Das salzsaure Salz des γ -Chlorchinaldins gewinnt man so als hellbraun gefärbte krystalline Masse. Es ist nicht ratsam, längere Zeit auf 130 — 140° zu erhitzen, wie C. und L. angeben, da dabei ziemlich viel eines violettblauen Farbstoffs entsteht.

Die aus dem salzsauren Salz durch Natriumcarbonat erhaltene und mit Wasserdampfdestillation gereinigte Base ist ein festes Hydrat, das über Schwefelsäure im Exsiccator das Krystallwasser verliert und flüssig wird. An der Luft zieht das dicke Öl wieder Wasser und wird dadurch fest.¹⁾

γ -Phenylaminochinaldin. Diese Substanz wurde schon von C. und L. (a. a. O.) durch Erhitzen von γ -Chlorchinaldin mit Anilin unter Druck auf 190° dargestellt. Solch hohes Erhitzen ist nicht nötig, da die Reaktion schon im offenen Gefäß bei etwa 120° eintritt und unter starker Selbsterwärmung stürmisch verläuft. Man erhielt so eine hellgelbe, pulverige Masse des salzsauren Salzes. Letzteres wurde in heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Natronlauge versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag entstand, der nach einiger Zeit sich in gelbe Flocken verwandelte. Der getrocknete Niederschlag wurde aus Äther unter Zusatz von etwas Benzol in farblosen, vierkantigen Prismen gewonnen, die bei 153 — 154° zu einer gelben Flüssigkeit zusammenschmolzen (demnach 3 — 4° höher als nach bisheriger Literaturangabe).²⁾

¹⁾ Ber. 41, 2699 (1908) und 53, 1025 (1920).

²⁾ Anmerkung. Wie im hiesigen Laboratorium in neuerer Zeit gefunden wurde, vollziehen sich die Reaktionen von γ -Chlorchinaldinen

Löst man die Base in überschüssiger verdünnter heißer Salzsäure, so scheiden sich verfilzte, gelbliche Nadelchen das salzsaure Salz ab, die gegen 168° zu einer wachsgelben, undurchsichtigen Masse erweichen, dann bei weiterem Erhitzen wieder zusammenbacken und erst bei etwa 252° unter Zersetzung schmelzen.

0,2215 g gaben 0,1175 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}N_3Cl$:	Gefunden:
Cl 13,10	13,12 %.

Pikrat. Zu einer warmen Lösung der Base in Alkohol wurde 1 Mol konzentrierte alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben, worauf sich bald ein hellgelb gefärbter Niederschlag von feinen Nadelbüscheln abschied, die sich bei 210° unter Schmelzen zersetzten.

0,00726 g (bei 110° getr.) gaben 0,0152 g CO_2 und 0,00271 g H_2O .

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_5O_7$:	Gefunden:
C 57,01	57,11 %
H 3,70	4,17 „.

Jodmethylat der Base. Die Base wurde mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht Jodmethyl etwa 2 Stunden unter Druck im Wasserbade erhitzt. Der braungelbe, körnige Röhreninhalt wurde in heißem Wasser gelöst, woraus sich beim Erkalten dicke gelbe Nadeln oder Prismen abschieden, die bei etwa 254° zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmolzen, nachdem schon von 240° an leichte Bräunung der Substanz eingetreten war.

0,0268 g toluolbadtrockene Subst. gaben (nach Pregl) 0,0425 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3J$:	Gefunden:
J 33,74	34,01 %.

Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat.

Zu einer warmen Lösung des Jodmethylats in Wasser wurde die berechnete Menge von Natronlauge zugegeben, wobei

mit aromatischen Basen sehr schön in Eisessiglösung, wobei schon beim Zusammengießen starke Erwärmung stattfindet und häufig ohne weiteres Erhitzen die Produkte abgeschieden werden in vorzüglicher Ausbeute.

O. Fischer.

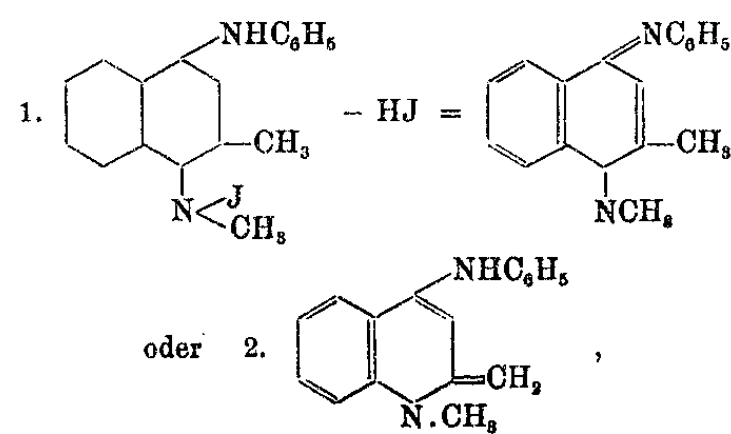
ein voluminöser kanariengelber Niederschlag ausfiel, der bald zusammenflockte. Das abfiltrierte, mit Wasser ausgewaschene und dann getrocknete Produkt war leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Das Umkrystallisieren erfolgte durch längeres Auskochen der Substanz mit Petroläther unter Zusatz von etwas Benzol. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierte die Base in kurzen, quadratischen, durchsichtigen Tafeln von intensiv gelber Farbe, die bei 162° zu einer rotbraunen Flüssigkeit zusammenschmolzen.

0,00451 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,01355 g CO_2 und 0,0026 g H_2O (nach Pregl).

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$:		Gefunden:
C	82,21	81,96 %
H	6,49	6,45 „

Zusatz von verdünnter Jodwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base regenerierte wieder das ursprüngliche Jodmethylat.

Wie in der Einleitung bemerkt, kann man die Reaktion in zweierlei Weise auffassen:



(N-Methyl-2-methylen-4-anilidodihydrochinolin)

wovon 2. wahrscheinlicher erscheint.

Pikrat der Base $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Dieses kann man auf zwei Wegen darstellen, entweder aus der verdünnten alkoholischen, warmen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure, oder indem man die warme Lösung des Jodmethylats in verdünntem Alkohol mit wäßriger Natriumpikratlösung versetzt. Die erhaltenen gelben Niederschläge wurden nach der

Reinigung aus Alkohol in grüngelben, langen, flachen Prismen, meist zu Büscheln vereinigt, bei langsamer Krystallisation schön ausgebildet erhalten. Die nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle schmolzen in einem auf 130° vorgewärmten Bade unter Bildung einer rothbraunen Flüssigkeit bei 135° .

0,00697 g (getr. bei 110°) gaben 0,01475 g CO_2 u. 0,00272 g H_2O .
0,0250 g gaben 3,2 ccm N bei 15° und 746 mm.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_7$:		Gefunden:
C	57,85	57,73 %
H	4,01	4,36 „
N	14,67	14,89 „

γ -Chlorchinaldin und Monomethylanilin. Das sekundäre Amin reagiert mit γ -Chlorchinaldin viel träger als Anilin und die Ausbeuten sind viel ungünstiger. Gleiche Mole der Komponenten wurden unter Druck 2 Stunden auf 180 — 190° erhitzt; es war dann in den Röhren eine rotviolette zähe Masse abgeschieden, in der sich nach eintägigem Stehen Büschel langer gelbgrüner Nadeln eines salzsauren Salzes abschieden. Die Masse wurde zur Entfernung der unangegriffenen Ausgangsmaterialien mit Wasserdampf behandelt und die rote Lösung mit Tierkohle gekocht, bis der rote Farbstoff entfernt war. Die nun gelb gewordene Lösung schied auf Zusatz von verdünnter Natronlauge ein noch gefärbtes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde; diese Lösung wurde mit etwas Tierkohle geschüttelt, dann scharf mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther hinterließ nun ein dickes, noch etwas gefärbtes Öl, das über Schwefelsäure im Exsiccator nach und nach wachstartig wurde. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Der Körper krystallisiert nur schwierig, wurde aber schließlich aus Petroläther, dem etwas Äther zugemischt war, in vollkommen farblosen, unter dem Mikroskop wasserklar durchsichtigen, meist zu einem Hanfwerk vereinigten kurzen Kryställchen erhalten, die scharf bei 76° zu einer schwachgelben Flüssigkeit schmolzen.

0,00446 g (exsiccator-trocken) gaben 0,01345 g CO_2 u. 0,00274 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$:		Gefunden:
C	82,21	82,27 %
H	6,49	6,87 „

Die Substanz ist daher als γ -Methylanilido-chinaldin zu bezeichnen und mit dem vorher beschriebenen Körper N-Methyl-2-methylen-4-anilidodihydrochinolin isomer.

Jodmethylat. Die bei 76° schmelzende Base wurde mit etwas überschüssigem Jodmethyl etwa 1 Stunde unter Druck auf 100° erhitzt. Die abgeschiedene grünschwarze Masse, die gelbe Nadeln eingebettet enthielt, wurde mit Äther gewaschen, dann in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gelöst, worauf beim Erkalten feine gelbe Nadeln auskristallisierten, die beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sich gegen 215° leicht, bei 225° stärker bräunten und bei 235° zusammenschmolzen.

0,00518 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,00315 g AgJ.

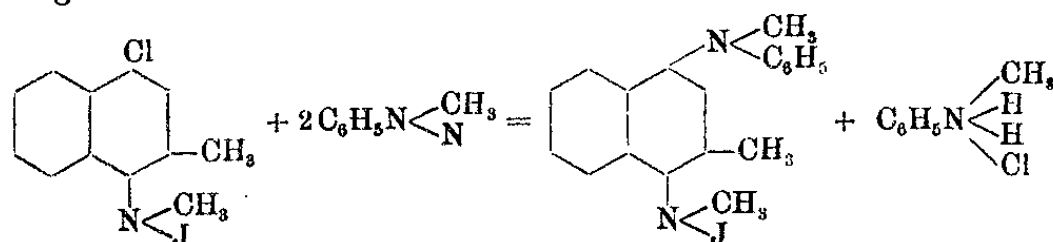
Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2J$:

J 32,52

Gefunden:

32,88 %.

Das Jodmethylat ist entstanden durch Addition des Jodmethyls an dem Chinolinstickstoff, denn es entsteht auch aus Monomethylanilin und γ -Chlorchinaldinjodmethylat. Mischt man gleiche Teile dieser Körper, so bildet sich eine rote Lösung, die nach und nach auf 130° erhitzt wurde, wobei sie zu einer gelben krystallinen Masse erstarrte, die sich leicht in heißem Wasser löste und daraus in gleichen Nadeln rein gewonnen wurde, wie die vorherige Verbindung. Die Identität wurde durch Bestimmung der Schmelzpunkte und durch Mischprobe nachgewiesen. Die Formulierung muß daher folgende sein:



Pikrat des N-Methyl- γ -methylanilido-chinaldiniumjodids. Zu einer warmen wäßrigen Lösung des Jodmethylats wurde eine Lösung von Natriumpikrat im geringen Überschuß gegeben. Der dabei ausfallende gelbe Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen, dann aus heißem Wasser umkristallisiert und so in hellgelben durchsichtigen Nadelchen gewonnen, die sich bei etwa 159° zersetzten.

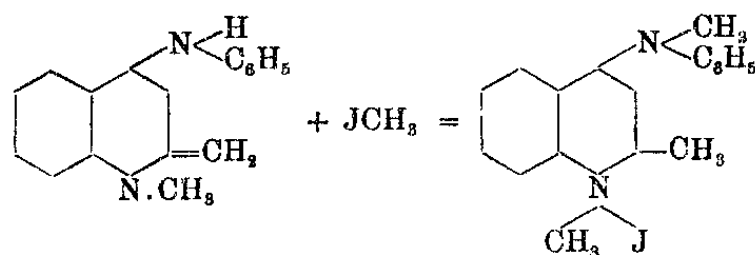
Allem Anschein nach wird dasselbe Jodmethylat auch gewonnen durch weitere Anlagerung von Jodmethyl an die früher beschriebene Base $C_{17}H_{16}N_2$ vom Schmp. 162° , die aus dem Jodmethylat des γ -Anilidochinaldins mit Natronlauge entsteht.

Wird nämlich diese Base mit überschüssigem Jodmethyl 2 Stunden unter Druck auf 100° erhitzt, so hatten sich gelbe körnige Massen gebildet, die aus heißem Wasser in feinen gelben Täfelchen gewonnen wurden, die sich beim Erhitzen gegen 210° leicht bräunten, beim weiteren Erhitzen gegen 225° stark gefärbt wurden, aber erst bei etwa 235° sich total unter Schmelzen zersetzten.

0,0442 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,0171 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2J$:	Gefunden:
J 32,52	32,24 %

Den Vorgang kann man sich so erklären:



γ -Chlorchinaldin und as-Dimethylphenylendiamin.

Um festzustellen, wie stärkere Chromophore die Farbe der in der γ -Stellung befindlichen Aminophenylreste beeinflussen, wurden obige Substanzen, genau wie bei der Einwirkung von Anilin auf γ -Chlorchinaldin beschrieben ist, kondensiert. Man erhitzte die beiden Komponenten, wobei zweckmäßig etwas mehr γ -Chlorchinaldin als 1 Mol genommen wurde, auf $110-115^\circ$, wobei sich das ölige Gemisch unter lebhafter Reaktion in ein schön rotbraunes krystallinisches Produkt verwandelt, die aus siedendem Wasser umkrystallisiert schöne, im durchfallenden Licht goldgelbe, im auffallenden rotbraune Prismen anscheinend hexagonal orientiert. Die goldgelbe Lösung dieses salzsauren Salzes wird durch Zusatz von Salzsäure entfärbt.

0,00712 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,00329 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	11,30	11,42 %.

Die Base, aus der Lösung des Salzes mit Natronlauge abgeschieden, bildet so einen voluminösen schwachgelblich-weiß Niederschlag, schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol. Aus Amylalkohol wurde die Substanz in schwachgelben, kurzen, dicken, hexagonalen Prismen gewonnen, die sich beim Erhitzen bei etwa 250° leicht bräunen und bei 268° zu einer rotbraunen Schmelze zusammenschmelzen.

0,00645 g (bei 110° getr.) gaben 0,01841 g CO_2 u. 0,00418 g H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3$:		Gefunden:
C	77,93	77,86 %
H	6,91	7,25 „

Addition von Jodmethyl an γ -Chlorchinaldin.¹⁾

Die Base wurde mit der $1\frac{1}{2}$ Menge Jodmethyl im geschlossenen Gefäß im Dunkeln stehen gelassen. Über Nacht waren gelbgrünliche Krystalle abgeschieden, jedoch war die Reaktion noch unvollständig. Daher wurde noch 15 Minuten auf 50° erwärmt. Höheres und längeres Erhitzen ist nicht ratsam, da sich dann durch weitere Reaktion ein blauvioletter Farbstoff bildet, der die Reinigung des Jodmethylats erschwert. Letzteres wurde mit heißem Wasser ausgezogen, mit etwas Tierkohle entfärbt, und gab nun aus der bei niedriger Temperatur eingedampften gelben Lösung gelbe Nadeln von grünlichem Stich, die sich in Alkohol leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösen. Die Substanz beginnt bei etwa 200° sich bläulich zu färben und verwandelt sich bei etwa 212° plötzlich in eine blauschwarze Masse unter Aufschäumen.

0,04229 g gaben 0,0509 g AgCl + AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NClJ$:		Gefunden:
Cl + J	50,81	50,95 %.

Löst man das Jodid in verdünntem Alkohol und setzt etwas Soda oder verdünntes Ammoniak zu, so erfolgt sofort intensive violette Färbung der Flüssigkeit, und es scheiden sich alsbald schwer lösliche, aus äußerst feinen, lange stahlblau

¹⁾ Vgl. Conrad u. Limpach, Ber. 20, 944 (1887); 22, 76 (1889).

schimmernde Nadeln eines Farbstoffs ab, der sich durch Zusatz von Säuren entfärbt und nach seinem spektralen Verhalten als ein der Klasse der Isocyanine angehörendes Produkt erwies. Die Reaktion ist so empfindlich, daß ein mit einer Lösung des Jodmethylats getränkter Papierstreifen schon durch den Ammoniakgehalt der Laboratoriumsluft bald schön rotviolett wird, eine Färbung, die an der Sonne nach und nach ausbleicht.

Die roten Nadelchen ergaben nach Pregl:

0,00601 g (bei 110° getr.) gaben 0,01216 g CO₂ u. 0,00256 g H₂O.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ N ₂ JCl:		Gefunden:
C	55,64	55,20 %
H	4,24	4,76 „

Die Reaktion findet also so statt, daß zwei Moleküle C₁₁H₁₁NClJ unter Austritt von 1 Mol HCl + 1 Mol HJ miteinander reagieren.

Anmerkung. Die Aufklärung dieser interessanten Reaktion erfolgt in der folgenden Abhandlung (O. Fischer).

**II. Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid
auf Methyl- (Äthyl-) acetanilid.
Synthesen von γ -Chlorisochinocyaninen.**

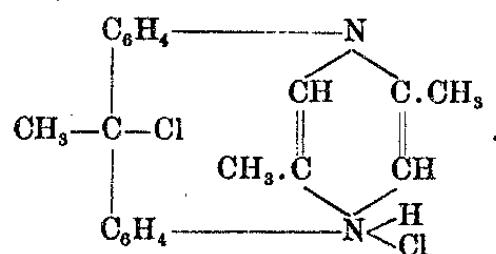
Von

Otto Fischer, Alfred Müller und Anton Vilsmeier.

(Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

Vor langen Jahren¹⁾ wurde durch die Untersuchungen von O. Fischer mit Chr. Rudolph und E. Besthorn nachgewiesen, daß das bei der Einwirkung von Chlorzink auf Acetanilid in geringer Menge entstehende „Flavanilin“ einer Chinolinsynthese seinen Ursprung verdankt. Die Erklärung, die für die Bildung dieses Farbstoffs gegeben wurde, war die, daß Acetanilid in o- und p-Amidoacetophenon umgewandelt wird, die dann unter Wasseraustritt das p-Aminophenyl-2-methyl-4-chinolin bilden.

Nun hat bekanntlich später M. C. Friedel²⁾ durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylacetanilid bei 120° einen Farbstoff erhalten, der sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe löst, die durch Zusatz von Säuren verschwindet. Durch Ausführung zahlreicher Analysen unterstützt, erteilt Friedel diesem Farbstoff die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$ und die merkwürdige Formel:



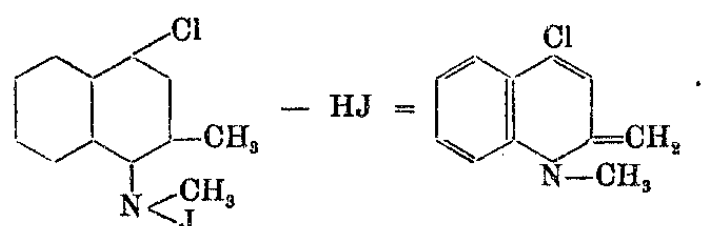
Irgendwelche experimentellen Beweise hierfür wurden nicht gegeben.

Ich habe mich schon im Anschluß an die Untersuchungen des Flavanilins, wie verständlich, mit dem Friedelschen Farb-

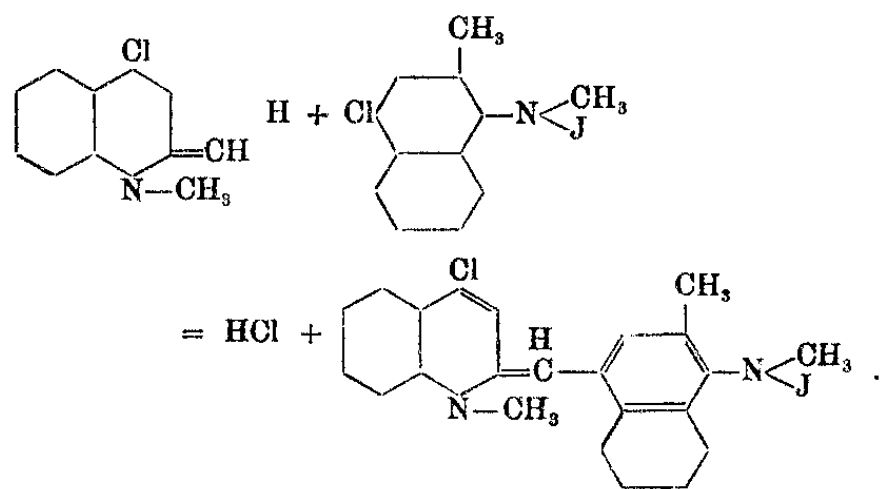
¹⁾ Ber. 15, 1500 (1882); 16, 79 (1883).

²⁾ Bull. [3] 11, 1028 (1896); vgl. auch Beilstein IV, 1046; sowie Ber. 28 Ref., 374 (1895).

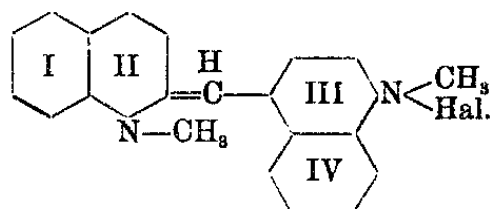
stoff beschäftigt, da aber irgendeine Beziehung zum Flavanilin damals nicht zu entdecken war, blieb die Sache liegen, bis in neuerer Zeit durch die Beschäftigung mit den Chinocyaninen die Aufmerksamkeit wieder auf diese alte Reaktion gelenkt wurde. Auch von befreundeter Seite (B. Homolka-Höchst) wurde mir eine erneute Untersuchung der Friedelschen Reaktion nahegelegt. Die im hiesigen Laboratorium von mir mit A. Vilsmeier, A. Müller und A. Menzel angestellten Untersuchungen haben nun eine befriedigende Aufklärung der Friedelschen Reaktion gebracht. Es ergab sich nämlich die überraschende Tatsache, daß der Farbstoff nicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$ (nach Friedel) besitzt, sondern $C_{22}H_{20}N_2Cl_2$, und daß das Jodid dieses Farbstoffs identisch ist mit dem Farbstoff, den, wie in der vorigen Abhandlung beschrieben, E. Diepolder und E. Wölfel aus γ -Chlorchinaldinjodmethylat und Ammoniak erhalten haben. Damit war mit einem Schlage die Sache geklärt. Die Bildung des Farbstoffs aus 2 Molekülen γ -Chlorchinaldinjodmethylat erfolgt unter Abspaltung von je 1 Molekül HCl und HJ, wobei wahrscheinlich zunächst die Methylenbase entsteht, wie folgende Formeln zeigen:



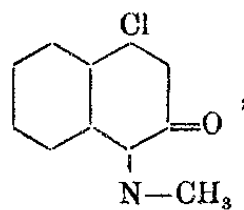
In letztere greift nun ein zweites Molekül des Jodmethylats unter HCl-Abspaltung ein und unter Bildung eines Chlorisocyanins:



Die Verknüpfung der beiden Chinaldinkerne geschieht also durch das sehr reaktionsfähige γ -Chloratom des einen Kernes in vollkommener Übereinstimmung mit den Ansichten von A. Kaufmann und E. Vonderwahl¹⁾, wobei die Isocyaninbildung vom Methyl des Chinaldins über die Parastellung des zweiten Kernes verläuft, ja es kann unsere Synthese als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht betrachtet werden. Denn die Zugehörigkeit unseres Farbstoffs und somit auch des Friedelschen zur Isocyaninklasse kann nach dem Verhalten und nach den spektralen Eigenschaften nicht bezweifelt werden; er gehört in die sog. Äthylrotgruppe. Der Farbstoff leitet sich vom einfachsten Isocyanin dieser Gruppe, nämlich dem Körper von folgender Struktur:



dadurch ab, daß im Kern II ein Chloratom in γ -Stellung, im Kern III ein Methyl in β -Stellung sich befindet. Bei der Oxydation des Friedelschen Farbstoffs wurde das schon bekannte γ -Chlor-N-methylchinolon,



erhalten, was mit der angenommenen Farbstoffkonstitution durchaus in Übereinstimmung steht.

Wie erklärt sich nun die Friedelsche Reaktion? Was zunächst die Zusammensetzung des Farbstoffs anbetrifft, so wurde gefunden, daß das Chlorid (mit dem Friedel gearbeitet hat) sehr schwer verbrennlich ist und auch erst nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol aschefrei zu erhalten ist. Auch wir hatten daher anfangs immer zu niedrige Zahlen bei den

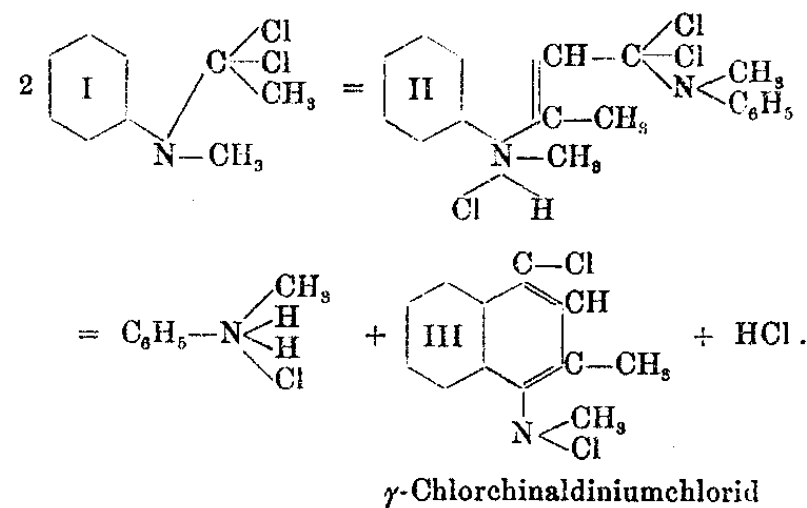
¹⁾ Ber. 45, 1404 (1912).

Kohlenstoffwerten des Chlorids, sofort aber genaue, als wir das Jodid, Pikrat und Platinchlorwasserstoffsalt analysierten, die viel schwerer löslich und daher leichter zu reinigen sind. Wie ferner gefunden wurde, verläuft der Farbstoffprozeß aus Methylacetanilid in zwei Phasen. Zunächst vollzieht sich eine Chinolinsynthese, die zum γ -Chlorchinaldinchlormethylat führt.

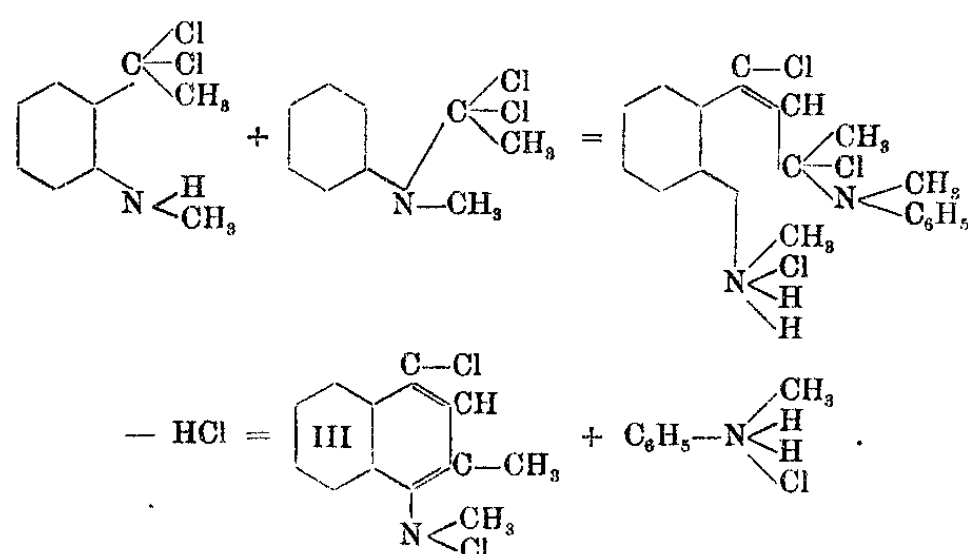
Wenn man nämlich die rotgelbe, aus Methylacetanilid und Phosphoroxychlorid bei 120° gewonnene Schmelze in Wasser gießt, so enthält diese saure Lösung keine Spur des Isocyaninfarbstoffs, der erst bei der Behandlung mit Soda oder Ammoniak entsteht. Dagegen konnte leicht nachgewiesen werden, daß die saure rotgelbe Lösung, die ein Gemisch verschiedener Salze enthält, in beträchtlichen Mengen γ -Chlorchinaldinchlormethylat enthalten muß. Zum Nachweis dieses wurde zur kalten Lösung zunächst nur wenig Jodkalilösung hinzugesetzt, worauf ein reinweißes, in Tafeln krystallisierendes, jodwasserstoffsaurer Salz einer quartären Base auskrystallisierte (vgl. experim. Teil), das mit Soda oder Ammoniak keinen Farbstoff gab, sondern eine ölige Base. Beseitigt man dieses schwer lösliche Jodid und setzt erneut Jodkali hinzu, so fällt nun ein grünlichgelbes Jodid aus, das zunächst noch etwas des weißen Salzes nebst etwas eines roten Farbstoffs enthält und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schöne gelbe Prismen bildet. Dieses Jodid erwies sich mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen γ -Chlorchinaldinjodmethylat als identisch. Abgesehen davon, daß beide Präparate denselben Zersetzungspunkt (auch bei der Mischprobe) zeigten, wurde die Identität des Ferneren durch Überführung in das schön krystallisierende γ -Anilido-chinaldinjodmethylat mittels Anilin festgestellt.

Diese merkwürdige Chlorchinaldiniumsynthese kann man sich verschieden zurechtlegen. Wir halten vorläufig folgende Erklärung für wahrscheinlich:

Zunächst wird aus Methylacetanilid und Phosphoroxychlorid das Dichlorid (I) erzeugt, das in zweiter Phase sich mit einem zweiten Molekül zu II kondensiert, dann erfolgt Ringschluß unter Abspaltung von Monomethylanilin:



Möglicherweise könnte auch wie bei der Flavanilinbildung intermediär durch Umlagerung von I ein gechlortes o-Aminoacetophenonderivat entstehen, das mit einem zweiten Mol von I sich kondensiert:



Solange es nicht gelingt, die ersten Phasen der Reaktion durch Auffindung von Zwischenprodukten zu fassen, kann man sich den Reaktionsverlauf verschieden vorstellen, ähnlich wie bei den Chinolinsynthesen von Skraup und Doebner-Miller. Jedenfalls verlangen die obigen Erklärungsversuche die Abspaltung von Monomethylanilin bei der Friedelschen Reaktion, wie schon dieser Forscher gefunden hat. Wir können dies bestätigen, fügen aber bei, daß die von uns gefundene Menge des abgespaltenen Monomethylanilins keineswegs der Theorie entspricht, sondern sehr gering ist. Die Ursache wurde

leicht darin erkannt, daß das abgespaltene Produkt, sowohl mit dem γ -Chlorchinaldiniumchlorid unter Bildung von γ -Methylanilidochinaldinchlormethylat reagiert, besonders aber auf das Dichlorid (I) einwirkt unter Bildung von dimethyliertem Äthyldiphenylamidin (vgl. Versuchsteil). Durch diese nebeneinander verlaufenden Reaktionen wird die Ausbeute an Farbstoff stark beeinträchtigt. Man erhält aus 100 g Methylacetanilid nur etwa 20—22 g des reinen Farbstoffjodids. Wenn nun auch diese Farbstoffbildung die Reaktion ist, welche am interessantesten ist, so ist sie nicht die Hauptreaktion, denn es wird beinahe die doppelte Menge von dem erwähnten Amidin gebildet, wie sie ja auch nach den alten Untersuchungen von A. W. Hofmann aus dem Jahre 1865 zu erwarten war; hat doch dieser durch Einwirkung von PCl_5 auf Essigsäure und Monomethylanilin offenbar dieselbe Verbindung unter Händen gehabt, wenn dies auch nach den spärlichen Angaben über die Substanz nur vermutet werden kann.

Versuchsteil.

Wir verfahren bei der Farbstoffdarstellung im wesentlichen nach Friedel, 90 g trocknes Methylacetanilid (Schmp. 101°) wurden mit 60 g POCl_3 im Ölbade möglichst genau am Luftpfeiler auf $115\text{--}120^\circ$ erhitzt, bis nach 6—7 Stunden die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Um dies gut beobachten zu können, wurde das Kühlrohr mit einer Röhre verbunden, die einige Zentimeter Quecksilber enthielt. Die gelbrote zähe Masse, deren Rotfärbung nicht durch den γ -Chlorisocyanin-farbstoff bedingt ist, sondern von einer kleinen Menge eines Nebenproduktes unbekannter Natur herrührt, erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei von rotgelben Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösten. Man löste die Schmelze in 300 ccm Wasser und versetzte nun kalt mit Sodapulver (oder verdünntem Ammoniak) bis zur Aufhörung der Entwicklung von CO_2 , worauf sich der Farbstoff in dunkelroten feinen Aggregaten abschied. Die davon abfiltrierte Mutterlauge war noch stark rot gefärbt und schied auf Zusatz von Jodkali das Farbstoffjodid als schwer löslicher braunroter, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag (amorph fast schwarz) ab. Höheres Erhitzen bei

der Reaktion steigert die Ausbeute nicht, sondern führt zur Bildung größerer Mengen von Harz und Abspaltung von Chlor-methyl. Das Farbstoffchlorid wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei es in metallglänzenden dunkel-roten Nadeln gewonnen wurde, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen.

0,2160 g (bei 108° getr.) gaben 0,5449 g CO₂ und 0,1068 g H₂O.
 0,1826 g („ „ „) „ 12,4 ccm N bei 24° und 740 mm.
 0,1732 g gaben 0,1302 g AgCl.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ N ₂ Cl ₂ :		Gefunden:
C	68,9	68,8 %
H	5,2	5,5 „
N	7,3	7,6 „
Cl	18,5	18,6 „

Die Substanz besitzt also nicht die Zusammensetzung C₂₀H₂₀N₂Cl₂, wie Friedel annimmt, sondern enthält beträchtlich mehr Kohlenstoff.

Jodid des Isocyaninfarbstoffs. Dieses Jodid ist wegen seiner schweren Löslichkeit in Wasser leicht darzustellen und zu reinigen. Es wurde durch Zusatz von Jodkaliumlösung zur heißen wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Chlorids in Form von äußerst feinen dunklen Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer gewonnen. Ein Vergleich dieses Körpers mit dem in voriger Abhandlung erwähnten Farbstoff C₂₂H₂₀N₂ClJ ergab die vollkommene Gleichheit.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

0,1487 g gaben 0,3038 g CO₂ und 0,0617 g H₂O.
 0,1643 g „ 19,0 ccm N bei 19° und 740 mm.
 0,1685 g „ 0,1351 g AgCl + AgJ.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₀ N ₂ ClJ:		Gefunden:
C	55,6	55,7 %
H	4,3	4,6 „
N	5,9	6,3 „
JCl	34,2	34,4 „

Pikrat des Isocyanins. Das Chlorid wurde in heißem Alkohol von 80% gelöst und mit der berechneten Menge Natriumpikrat in konzentrierter wäßriger Lösung versetzt. Es fiel ein anfangs feiner, amorpher Niederschlag aus, der aber bald krystallin wurde und olivgrüne Nadelchen bildete, die

sich sehr schwer in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Pyridin mit roter Farbe lösen.

0,1240 g (bei 105° getr.) gaben 0,2656 g CO₂ und 0,0507 g H₂O.
0,1632 g („ „ „) „ 17,85 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₁ N ₂ O ₇ Cl:		Gefunden:
C	58,4	58,4 %
H	3,8	4,5 „
N	12,16	12,4 „

Das Pikrat zersetzte sich ziemlich scharf bei 193° zu einer blauschwarzen geschmolzenen Masse. Zum Vergleich wurde das Pikrat auch aus dem von Diepolder und Wölfel (vgl. vorige Abhandlung) erhaltenen Farbstoff hergestellt, wobei sich auch hierbei vollkommene Identität ergab, namentlich war auch hier der Zersetzungspunkt 193°.

Platinchlorwasserstoffsäures Salz. Das Farbstoffchlorid wurde in lauwarmer verdünnter Salzsäure gelöst und die farblose Lösung mit Platinchloridlösung versetzt, es fiel ein schwer löslicher gelblichweißer Niederschlag aus, der anfangs amorph war, sich aber bald in schöne gelbe Kryställchen verwandelte. Das Salz wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet.

0,1970 g gaben 0,2532 g CO₂ und 0,050 g H₂O.
0,1735 g „ 0,0449 g Pt.

Berechnet für C ₂₂ H ₁₁ N ₂ Cl ₇ Pt:		Gefunden:
C	34,9	35,0 %
H	2,8	2,84 „
Pt	25,80	25,88 „

Das Salz färbt sich beim längeren Liegen an der Luft, oder beim Erwärmen nach und nach unter Verlust von Salzsäure rot.

Der γ -Chlorisocyaninfarbstoff ist sehr reaktionsfähig, namentlich tauscht sich das in γ -Stellung befindliche Chloratom leicht gegen Aminreste (Anilin, Monomethylanilin usw.) aus, wobei meist sehr schöne rote bis violette krystallisierende Farbstoffe entstehen, die später beschrieben werden sollen.

Oxydation des Farbstoffchlorids. Die wäßrige Lösung des Farbstoffs wurde unter Eiskühlung und Einleiten von Kohlendioxyd mit 3 Prozent. Permanganatlösung tropfenweise unter Rühren versetzt, bis der Farbstoff verschwunden war. Dies trat ein, als ziemlich genau 3 Teile Sauerstoff ver-

braucht waren. Dann wurde der ausgeschiedene Braunstein abgesaugt und das gelbe Filtrat mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Entfärben der Lösung durch Tierkohle eine krystalline, schwach gelbliche Masse, die durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther in schönen weißen Nadeln vom Schmp. 118° erhalten wurde.

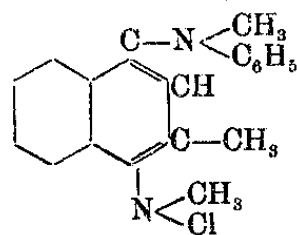
0,1507 g gaben 0,3434 g CO_2 und 0,0579 g H_2O .
 0,1486 g „ 9,6 ccm N bei 19° und 731 mm.
 0,1437 g „ 0,1070 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONCl}$:	Gefunden:
C 62,01	62,2 %
H 4,13	4,3 „
N 7,23	7,5 „
Cl 18,32	18,4 „

Die Substanz ist mit dem N-Methyl- γ -Chlorchinolon (γ -Chlor-methylpseudocarbostyryl) identisch.¹⁾

Die nach dem Ausäthern verbleibende gelbe Lösung der Oxydationsprodukte wurde beim Eindampfen intensiv blauviolett. Was dabei entsteht, konnte noch nicht festgestellt werden.

Wie schon in der Einleitung bemerkt ist, entsteht als Nebenprodukt der Friedelschen Reaktion auch γ -Methylanilidochinaldiniumchlorid, dessen Bildung sich leicht erklärt durch Einwirkung vom abgespaltenen Methylanilin auf γ -Chlorchinaldiniumchlorid. Dieses Produkt von der Formel



entsteht zwar nur in kleinen Mengen, läßt sich aber in folgender Weise als Jodid oder Pikrat isolieren, während das Chlorid infolge seiner leichten Löslichkeit schwer abzuscheiden ist. Die neutrale Farbstoffmutterlauge wurde zu diesem Zwecke mit Wasser verdünnt und, um die letzten Spuren von Farbstoff

¹⁾ Ber. 20, 2013 (1887).

zu entfernen, mit etwas Jodkali versetzt. Es schied sich ein dunkles Gemisch ab, das neben dem roten Farbstoff auch schon etwas des Amidinjodids vom Schmp. 187—188° absetzte. Die Mutterlauge hiervon wurde durch Tierkohle möglichst entfärbt und noch heiß mit Natriumpikratlösung versetzt, worauf ein schwer lösliches grüngelbes Pikrat ausfiel, anfangs ölig, später erstarrend. Zur Reinigung wusch man die Verbindung zunächst mehrere Male mit verdünntem Alkohol, worin das mitgefällte Amidinpikrat sich sehr leicht löst, und krystallisierte endlich mehrmals aus 80prozent. Alkohol um, wobei schöne gelbe, grünstichige flache Prismen gewonnen wurden, die sich beim Vergleich mit dem von Diepolder und Wölfel (vgl. vorige Abhandlung) beschriebenen Körper als identisch erwies. Die Substanz beginnt bei 148—150° sich dunkel zu färben, wird dann fast schwarz, fließt bei 160° aber erst zu einer dunklen Flüssigkeit zusammen. Die Lösungen des Pikrats sind grüngelb.

0,2120 g gaben 0,4522 g CO₂ und 0,0791 g H₂O.
0,1927 g „ 14,44 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₁ N ₅ O ₇ :		Gefunden:
C	58,6	58,2 %
H	4,3	4,17 „
N	14,26	14,4 „

Auch das entsprechende Jodid wurde dargestellt und mit dem beschriebenen Körper von D. u. W. verglichen und als identisch befunden. Es zersetzt sich langsam von 215° an, total bei 235—238°.

	Berechnet:	Gefunden:
J	32,5	32,78 %

Untersuchung der ersten Produkte, die bei der Einwirkung von POCl₃ auf Methylacetanilid entstehen
(Vorstufe des Farbstoffs).

Wie bereits erwähnt, ist die Rohschmelze ein ziemlich kompliziertes Gemisch. Außer Salzsäure, Phosphorsäure enthält sie etwas Monomethylanilin, sowie kleine Mengen einer flüchtigen gechlorten Base (vielleicht γ -Chlorchinaldin), dann als Hauptprodukte γ -Chlorchinaldinchlormethylat (die Mutter-

substanz des Isocyanfarbstoffs) und das Äthyldiphenyldimethylamidiniumchlorid. Da alle diese Produkte in Wasser leicht löslich sind, machte die Entwirrung derselben anfangs große Schwierigkeiten. Zwar kann man aus der wäßrigen Lösung der Schmelze durch Zusatz von Sublimat, Chlorzink, Perchlorsäure, schwer lösliche Produkte abscheiden, die aber wiederum nur Gemische sind.

Wir verfahren so: Die aus 100 g Methylacetanilid und 70 g POCl_3 durch 7 stündiges Erhitzen auf 120° (Innentemperatur), zuletzt noch kurze Zeit auf 125° erhaltene Rohschmelze, bei der wir beobachteten, daß neben Salzsäure auch etwas Chlormethyl entweicht, wurde mit 500 ccm Wasser zur klaren Lösung gebracht und dann nach dem Erkalten mit 25 g Jodkalilösung nach und nach versetzt. Der zuerst ausfallende gelblichweiße Niederschlag löst sich anfangs wieder auf; nachdem aber die obige Menge Jodkali zugesetzt war, blieb eine Trübung und über Nacht schieden sich 30—40 g nahezu farblose Blättchen ab, die mit Soda oder Ammoniak keinen Farbstoff, sondern eine ölige Base abschieden, die sich mit Äther oder Benzol extrahieren ließ (Amidiniumverbindung). Die Mutterlauge hiervon wurde weiter mit 30 g Jodkali versetzt, worauf sich nach längerem Stehen etwa 40 g eines ziemlich stark gefärbten, etwas harzigen Niederschlags abgeschieden hatten, den man scharf absaugte und auf Ton strich. Die getrocknete Masse wurde nun einige Male mit Aceton ausgekocht, wobei eine Trennung des Amidiniumjodids vom γ -Chlorchinaldiniumjodid leicht zu erreichen ist, da das letztere dabei als gelbe krystalline Masse zurückbleibt, während das erstere zusammen mit Farbstoffen in Lösung geht und aus dieser Lösung nach Behandlung mit Tierkohle leicht rein weiß zu erhalten ist (vgl. später). Das erhaltene gelbe Chinaldiniumsalz (20 g)¹⁾ wurde nun aus Wasser umkrystallisiert und in schönen gelben Prismen mit grünem Oberflächenglanz gewonnen. Die Krystalle verlieren diesen Glanz beim Trocknen über Schwefelsäure und erscheinen dann graugelb. Im reinen Zustand ist die Sub-

¹⁾ Die Fällung desselben aus der Rohschmelzlösung mit Jodkalium ist nicht ganz vollkommen, es bleiben immer noch einige Prozente in der Mutterlauge, was leicht an der Farbbildung mit Ammoniak zu erkennen ist.

stanz haltbar, während sie sich im ungereinigten als ziemlich zersetzlich erweist. Erhitzt man sie, so färbt sie sich gegen 200° dunkler und schmilzt bei 212—213° zu einer blauschwarzen voluminösen Masse zusammen. Ein genauer Vergleich mit dem Additionsprodukt von Jodmethyl an γ -Chlorchinaldin (vgl. vorige Abhandlung) ergab Identität. Die wäßrige Lösung ist ein vorzügliches Reagens auf Alkali oder Ammoniak. Papierstreifen mit dem Jodid getränkt, färben sich durch den Ammoniakgehalt der Luft nach und nach schön fuchsinrot unter Bildung des Isocyanfarbstoffs.

Das γ -Chlorchinaldinumjodid wurde mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und ergab folgende Analysenresultate:

0,1921 g gaben 0,2895 g CO₂ und 0,0553 g H₂O.
 0,2335 g „ 9,45 ccm N bei 18° und 742 mm.
 0,2822 g „ 0,3354 g AgJ + Cl.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ NCIJ:		Gefunden:
C	41,32	41,11 %
H	3,44	3,22 „
N	4,89	4,63 „
J + Cl	50,84	51,04 „

Zur weiteren Identifizierung wurde das Jodid in das charakteristische γ -Anilidochinaldinjodmethylat übergeführt. Dies geschieht leicht, indem man das Jodid mit 1½ Teilen Anilin übergießt und etwas Eisessig zusetzt, wobei starke Erwärmung stattfindet und die Reaktion rasch zu Ende kommt.

Es schied sich ein rotgelbes krystallines Produkt ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig schöne hellgelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 255—256° ergab (D. und W. geben 255° an).

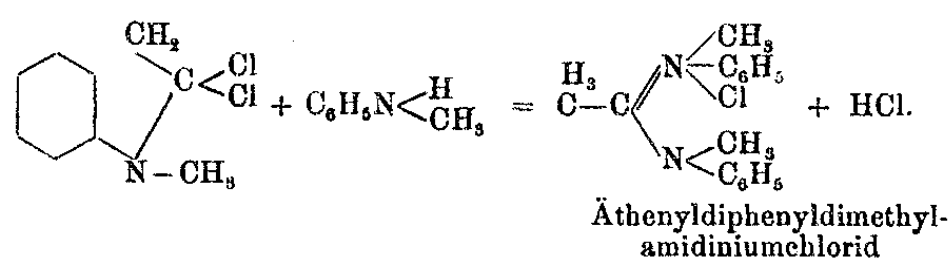
0,1776 g (bei 105° getr.) gaben 0,3538 g CO₂ und 0,076 g H₂O.
 0,1533 g gaben 10,1 ccm N bei 19° und 741 mm.
 0,1798 g „ 0,1138 g AgJ.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ N ₂ J:		Gefunden:
C	54,25	54,3 %
H	4,52	4,8 „
N	7,45	7,5 „
J	33,78	34,2 „

Nebenprodukte. Die wie oben geschildert behandelte Rohschmelze wurde nach Abscheidung der Jodide mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein ölig-harziges Gemisch abschied, das mit Wasserdampf ein helles Öl ergab, während beträchtliche Mengen dunklen Harzes zurückblieben. Das durch Wasserdampf abgetriebene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther verjagt. Es blieben etwa 6—8 g eines Ölgemisches zurück, das destilliert wurde. Hierbei gingen 2 ccm zwischen $190\text{--}195^\circ$ über und erwiesen sich als Monomethylanilin, was durch Überführung in die Acetylverbindung sowie durch die Nitrosaminreaktion erkannt wurde, der übrige Teil destillierte unscharf zwischen $220\text{--}290^\circ$ und war chlorhaltig (vielleicht γ -Chlorchinaldin enthaltend). Die Menge war zu gering, um dies zu entscheiden, jedoch hätte dessen Entstehung nichts Auffälliges, da sie durch Abspaltung von Chlormethyl aus dem γ -Chlorchinaldiniumchlorid entstanden sein könnte.

Äthenyldiphenyldimethylamidiniumjodid.

Die geringe Menge von Methylanilin, welche bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylacetanilid nach Friedel entsteht, während nach dessen Arbeiten sich aus 2 Mol des Anilids 1 Mol Monomethylanilin bilden sollte, erklärt sich leicht aus der Auffindung der Amidiniumverbindung. Das bei der Reaktion abgespaltene Methylanilin reagiert eben in normaler Weise mit dem in erster Phase der Reaktion entstandenen Dichlorid.



Dieses in Wasser sehr leicht lösliche Chlorid läßt sich wie früher erwähnt, durch Umsetzen mit Jodkali in das in kaltem Wasser schwer lösliche, sehr charakteristische Jodid vom Schmp. $187\text{--}188^\circ$ überführen, von dem wir aus 100 g Monomethylacetanilid 40—45 g erhielten. Durch seine Löslichkeit in Aceton

läßt es sich leicht vom gebildeten γ -Chlorchinaldiniumjodid trennen, wie schon bemerkt. Es schmilzt bei Gegenwart von Wasser beim Erhitzen zu einem Öl zusammen; bevor es sich auflöst, scheidet es sich auch aus stark konzentrierten wäßrigen Lösungen oft zunächst ölig ab und wird dann langsam fest, was auf Hydratbildung deutet. An der Luft oder im Exsiccator wird es aber trocken und schmilzt dann erst bei 187° bis 188°.

0,2123 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,1351 g AgJ.
 Berechnet für $C_{16}H_{19}N_2J$: Gefunden:
 J 34,69 34,4 %.

Pikrat. Dieses wurde durch Umsatz des in heißem Wasser gelösten Jodids mit Natriumpikratlösung als schwer lösliches krystallines, gelbes Pulver gewonnen. Aus verdünntem Alkohol bildet es kleine derbe Krystalle.

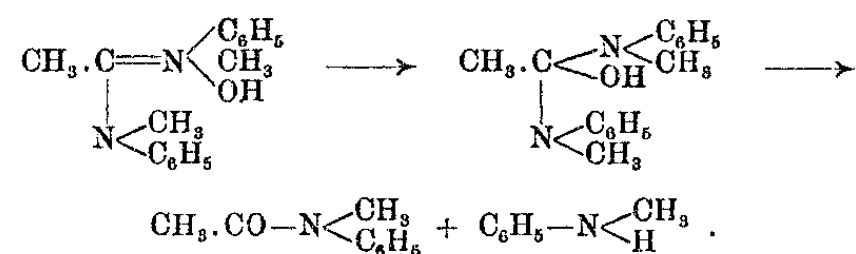
0,1414 g (bei 105° getr.) gaben 0,2928 g CO ₂ und 0,0617 g H ₂ O.		
Berechnet für C ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₂ :		Gefunden:
C	56,56	56,49 %
H	4,53	4,88 „

Platinchlorwasserstoffsaurer Salz. Dieses Salz wurde aus der Base gewonnen. Letztere entsteht leicht, wenn man die kalte wäßrige Lösung des Jodids mit Soda, Ammoniak oder Natronlauge versetzt, als Öl, das sofort mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung, mit Kaliumcarbonat getrocknet, hinterließ die Base als helles Öl, das wir bis jetzt noch nicht zum Erstarren bringen konnten. Versetzte man die Lösung der Base mit Platinchlorid, so fiel ein schwer löslicher, rötlichgelber Niederschlag aus, der aus 50 procent. Alkohol schöne rotgelbe, kurze Prismen ergab, die sich bei etwa 195° zersetzten, nachdem schon von 180° an Dunkel-färbung eintrat.

0,1704 g (bei 105° getr.) gaben 0,2692 g CO ₂ und 0,0658 g H ₂ O.		
0,2384 g gaben 0,0522 g Pt.		
Berechnet für C ₃₂ H ₃₈ N ₄ Cl ₆ Pt:	Gefunden:	
C	43,3	43,1 %
H	4,26	4,32 „
Pt	22,0	21,9 „

Was nun die obenerwähnte Base anbetrifft, die sich in Äther löst, so ist sie keine echte Ammoniumbase, sondern eine

Pseudobase; sie zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Versuch, sie unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, gingen von 8 g etwa 2 ccm von 190—210° über, die sich als Monomethylanilin erwiesen, etwa ebensoviel destillierte von 240—280° als dickes Öl über, das nach längerem Stehen zu großen farblosen Tafeln erstarrte, die bei 101° schmolzen und sich als Acetmonomethylanilin erwiesen, der Rest ging über 300° über und war eine stark dunkelgefärbte, zähe Masse, aus der nichts Einheitliches zu gewinnen war.¹⁾ Der Zerfall in Monomethylanilin und Monomethylacetanilid dürfte in folgender Weise zu formulieren sein:



Dieser Zerfall der ätherlöslichen Base dürfte wohl auch die Ursache sein, daß Friedel erhebliche Mengen Monomethylanilin bei seiner Reaktion gefunden hat, denn wenn man, wie dieser Forscher, die Mutterlauge des abgeschiedenen Farbstoffs direkt mit Natronlauge alkalisch macht und nun mit Äther extrahiert, so geht die obige Base in Lösung und spaltet sich bei der Destillation. Die Hauptprodukte der Friedelschen Reaktion sind also nach unseren Untersuchungen das beschriebene Amidiniumchlorid, sowie der Isocyaninfarbstoff. Da zur Bildung des letzteren ein Chinolinringschluß nötig ist, der einen größeren Aufwand von Energie bedarf als die Amidinbildung, so ist es begreiflich, daß A. W. Hofmann keine Spur des Farbstoffs erhielt. Hofmann ließ die Einwirkung von PCl_3 auf Eisessig und Monomethylanilin bei einem großen Überschuß des letzteren verlaufen. Beim Nacharbeiten der Versuche von A. W. Hofmann ließen wir nach dessen Vorschrift 5 g Eisessig, 15 g Monomethylanilin mit 10 g PCl_3 reagieren, indem wir das Gemisch zunächst auf 120° am Rückfluß erhitzen und später die Temperatur auf 160° steigerten.

¹⁾ Wir werden den Versuch bei niederem Druck demnächst wiederholen.

Das Erhitzen dauerte 2 Stunden. Die Rohschmelze bildete eine stark braun gefärbte Masse, die wir mit 150 ccm Wasser behandelten, wodurch beträchtliche Mengen brauner Harze ungelöst blieben; das Filtrat hiervon wurde längere Zeit mit Tierkohle gekocht und nun mit 20 g Jodkali versetzt. Nach längerem Stehen hatten sich etwa 6 g des charakteristischen Jodids vom Schmp. 187° abgeschieden, während sich keine Spur des Isocyaninfarbstoffs nachweisen ließ. Es war daher zu erwarten, daß, wenn man beim Friedelschen Ansatz Monomethylanilin von vornherein zusetzte, ebenfalls kein Isocyanin entstehen würde. Dies ist der Fall. Wir erhitzen im Ölbad unter etwas Quecksilberdruck 30 g Methylacetanilid mit 30 g Monomethylanilin und 20 g Phosphoroxychlorid zunächst auf $120\text{--}125^{\circ}$, dann noch kurze Zeit auf 140° . Die Operation war in 2 Stunden beendet. In der schwach rotgelb gefärbten Schmelze ließ sich kein Isocyanin nachweisen. Als wir die Masse in 600 ccm Wasser eintrugen, trat klare Lösung ein. Es wurde nun mit Tierkohle vollkommen entfärbt und mit Jodkali versetzt, worauf sich das Jodid in prachtvollen weißen Blättchen oder Tafeln in einer Ausbeute von 80 % der Theorie abschied.

So läßt sich also das Äthyldiphenyldimethylamidiniumjodid sehr bequem darstellen. Wir bemerken noch, daß bei diesen Arbeiten das Phosphoroxychlorid dem Phosphortrichlorid entschieden vorzuziehen ist.

Einwirkung von POCl_3 auf Äthylacetanilid. 40 g reines, gut getrocknetes Äthylacetanilid (Schmp. 54°) wurden mit 22 g POCl_3 in einem Ölbad, das auf $125\text{--}130^{\circ}$ erhitzt wurde, so lange in einem Kolben mit Rückflußkühler (Steigrohr) erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Wenn der Kolbeninhalt zähflüssig und braunrot geworden war, goß man in etwa 120 ccm kochsalzhaltiges Wasser, wobei sich alles löste und fügte nun zu der kalten Lösung gepulvertes Natriumcarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Es bilden sich zwei Schichten, eine obere ölige mit dem Farbstoff und eine untere wäßrige, die die anorganischen Salze und Nebenprodukte enthält. Man entfernt letztere Schicht mit einer Pipette, wäscht das rote Öl mit heißem Benzol, saugt die nun festgewordene, bronzeglänzende Masse scharf ab, wäscht

auf dem Filter mit Benzol nach, nimmt den Rückstand in wenig heißem Wasser auf und läßt längere Zeit (24 Stunden) stehen, damit der ausgeschiedene Farbstoff gut filtrierbar wird. Es wurde noch einige Male aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildet je nach dem Grade der Verteilung entweder goldglänzende oder bronzeglänzende feine Nadeln, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe lösen, die auf Zusatz von Säuren unter Bildung des neutralen Salzes verschwindet. Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Äther. Beim Erhitzen zersetzt er sich bei 185°. Was die Ausbeute anbetrifft, so beträgt diese etwa 25 % des Äthylacetanilids und ist demnach besser als die Ausbeute des Farbstoffs aus Methylacetanilid.

0,1449 g (bei 105° getr.) gaben 0,3686 g CO₂ und 0,0759 g H₂O.
 0,1371 g („ „ „) „ 8,2 ccm N bei 13° und 734 mm.
 0,2226 g („ „ „) „ 0,1546 g AgCl.

Berechnet für	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ Cl ₂ :	Gefunden:
C	70,08	69,4 %
H	5,84	5,9 „
N	6,81	6,9 „
Cl	17,27	17,8 „

Jodid. 2 g des reinen Chlorids wurden in 120 ccm heißem, 20 prozent. Alkohol gelöst und tropfenweise mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung (0,8 g KJ enthaltend) versetzt, wobei sich das schwer lösliche Jodid sofort in grünschillernden Blättchen abscheidet. Dies wurde mit warmem Wasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 270°, nachdem schon vorher Sinterung eingetreten ist.

0,1806 g (bei 105° getr.) gaben 0,3791 g CO₂ und 0,0844 g H₂O.
 0,1843 g („ „ „) „ 9,4 ccm N bei 15,5° und 725 mm.
 0,2141 g („ „ „) „ 0,1624 g AgCl + AgJ.

Berechnet für	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ ClJ:	Gefunden:
C	57,32	57,26 %
H	4,80	5,23 „
N	5,57	5,75 „
Cl + J	32,32	32,57 „

Wenn man bei der Fällung des Jodids einen Überschuß von Jodkalium anwendet, dann längere Zeit kocht und nun

stehen läßt, so erhält man über dem Niederschlag des Jodids eine blaue Lösung, aus der sich bald rote Tafeln abscheiden. Dieser Körper wurde noch nicht untersucht.

Pikrat. Setzt man zu einer heißen Lösung des Chlorids in Alkohol die berechnete Menge Natriumpikrats in Wasser hinzu, so fällt ein sehr schwer lösliches Pikrat als braunrotes krystallines Pulver aus, das selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich ist. Es wurde mit heißem Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Pyridin umkrystallisiert, wobei schöne grün glänzende Nadeln gewonnen wurden, die sich bei 210° unter Schmelzen zersetzen.

0,1573 g (bei 105° getr.) gaben 0,3439 g CO_2 und 0,0659 g H_2O .
 0,0983 g („ „ „) „ 10,25 ccm N bei 18° und 745 mm.
 0,2173 g („ „ „) „ 0,0523 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_7\text{Cl}$:		Gefunden:
C	59,66	59,64 %.
H	4,81	4,68 „
N	11,60	12,00 „
Cl	5,87	5,95 „.

Chloroplatinat. Die lauwarmer Lösung des Chlorids in verdünnter Salzsäure wurde mit der berechneten Menge (1 Mol) Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Es fiel ein gelblicher amorpher Niederschlag, der sich nach und nach in ein rotgelbes krystallines Pulver verwandelte, das mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und über Ätzkali im Exsiccator getrocknet wurde. Das Salz färbt sich beim Erhitzen auf 240° dunkel, bei 260° schwarzblau, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,1217 g gaben 0,0304 g Pt.

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_7\text{Pt}$:		Gefunden:
Pt	24,90	24,98 %.

Oxydation des Farbstoffchlorids. Dieser Prozeß wurde genau so durchgeführt, wie bei der Oxydation des aus Methylacetanilid erhaltenen Farbstoffs. Die ätherische Lösung hinterließ ein gelbes Öl, das beim Reiben und Abkühlen zu tafelförmigen Krystallen erstarrte. Nach dem Abpressen auf einem Tonteller und Umkrystallisieren aus Petroläther wurden weiße derbe, zu Gruppen vereinigte Prismen vom Schmp. $64,5^{\circ}$ gewonnen. Die Substanz ist N-Äthyl- γ -chlorchinolin.

Synthesen von γ -Chlorisochinocyaninen. 87

0,1483 g (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,3464 g CO_2
und 0,0569 g H_2O .
0,1248 g gaben 7,65 ccm N bei 17° und 739 mm.
0,2277 g „ 0,1572 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ONCl}$:		Gefunden:
C	63,62	63,72 %
H	4,82	4,3 „
N	6,75	7,00 „
Cl	17,10	17,08 „

Die bei diesem Prozeß sich bildenden Nebenprodukte werden noch untersucht. Bemerkenswert ist, daß das Isocyanin aus Äthylacetanilid nur etwas blaustichiger ist als der Farbstoff aus Methylacetanilid.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Erlangen, im Oktober 1924.

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Über die Kondensation
von Oxy- und Methoxychinaldinen sowie α -Oxylepidin
mit aromatischen Aldehyden.

Von

J. Tröger und E. Dunker.

(Eingegangen am 10. November 1924.)

Durch die Mitteilungen von E. Späth und O. Brunner¹⁾ und E. Späth und H. Eberstaller²⁾ ist der experimentelle Beweis geliefert worden, daß sich die beiden Hauptalkaloide der Angosturarinde, das Cusparin und Galipin, leicht synthetisch aufbauen lassen, wenn man die Kondensationsprodukte des γ -Methoxychinaldins (2-Methyl-4-methoxychinolin) mit Piperonal bzw. Veratrumaldehyd mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff behandelt. Da wir uns, anschließend an die früheren Untersuchungen des einen von uns über Angosturaalkaloide, seit längerer Zeit mit der Synthese des Galipins bzw. eines Isomeren desselben befaßt haben und infolge eines ganz außergewöhnlichen Mißgeschickes bei diesen unseren Arbeiten, die von vornherein auf etwas zu breiter Basis aufgebaut waren, erst ziemlich spät nach vielen Abwegen wieder auf die richtige Fährte kamen, so ist inzwischen das Ziel, das wir uns gesteckt, von Späth und seinen Mitarbeitern erreicht worden und hat zur Synthese der beiden genannten Alkaloide geführt. Unsere Versuchsreihen, die vorwiegend im Herbst des Jahres 1923 unter den denkbar schlechtesten wirtschaftlichen Verhältnissen ausgeführt wurden und nach dem Eintritt stabilerer Verhältnisse durch eine längere Erkrankung des einen von uns unterbrochen werden mußten, sind daher als noch nicht definitiv

¹⁾ Ber. 57, 1243 (1924).

²⁾ Dasselbst S. 1687.

abgeschlossen zu betrachten; die Veröffentlichung in dieser unvollendeten Form ist nur durch die oben genannten Mitteilungen veranlaßt worden.

Der Gedanke, welcher unseren vor etwa 2 Jahren begonnenen Versuchen zugrunde lag, war durch das Experiment zu ermitteln, ob die Hydrierung eines aus Protocatechualdehyd oder Vanillin und Methoxychinaldin- bzw. -lepidin entstehenden Kondensationsproduktes und die daran anschließende Methylierung zum Galipin oder einem Isomeren desselben führe. Als Reduktionsmittel war ursprünglich HJ vorgesehen, da mittels dieses Reagens es wiederholt gelungen ist, eine Dihydroverbindung bei einer Brücke —CH=CH— zu erhalten. So haben z. B. W. Dierig¹⁾ sowohl als auch H. Freund²⁾ aus Stilbazolen Dihydroverbindungen gewinnen können, indem sie die von Limpricht und Schwanert³⁾ beim Stilben zuerst angewandte Methode benutzten. Da bei Anwendung dieses Reduktionsmittels eine Entmethylierung nur zu wahrscheinlich war, haben wir unser Augenmerk auf andere Reduktionsmittel gerichtet. Das Ladenburgsche Reduktionsmittel (Na in absolutem Alkohol) hat da, wo wir es anwandten, wiewohl es sonst immer sehr weitgehend hydriert, überhaupt nicht reagiert. Versuchsreihen, die mit anderen Stilbazolen als den in dieser Arbeit beschriebenen von dem einen von uns ausgeführt wurden und bei denen Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel angewandt wurde, ließen erkennen, daß nicht bloß die Doppelbindung des Stilbazols 2 H-Atome, sondern der Pyridinkern des Chinolinderivats noch weitere 4 H-Atome aufnimmt. Schließlich ist an einem Vertreter der in dieser Arbeit beschriebenen Stilbazole das bekannte Reduktionsverfahren mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff geprüft worden, doch scheint auch hier die Reduktion nicht so glatt zu verlaufen, da sehr bald ein Stillstand eintritt, der auf eine Vergiftung des Katalysators zurückzuführen sein muß. Anfangs glaubten wir in der Salzsäure, die von dem angewandten Chlorhydrate stammte, das Katalysatorgift erblicken zu müssen. Dies scheint aber nicht zuzutreffen, da auch das freie Stilbazol mit Palladiumtierkohle,

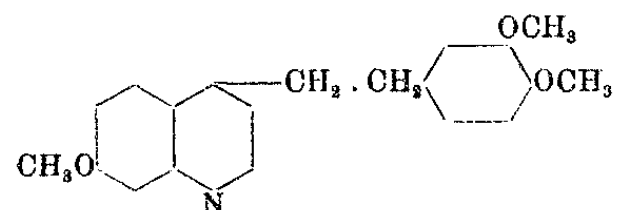
¹⁾ Ber. 35, 2774 (1902).

²⁾ Ber. 39, 2833 (1906).

³⁾ Ann. Chem. 145, 334 (1868).

die HCl-frei war, keine raschere Wasserstoffaufnahme erkennen ließ. Unsere Reduktionsversuche sind daher über das orientierende Stadium nicht hinausgekommen. Daß es aber möglich ist, auf dem letzterwähnten Wege zum Ziele zu kommen, haben die inzwischen publizierten Arbeiten von E. Späth und seinen Mitarbeitern gelehrt.

In einer gemeinsam mit W. Kroseberg¹⁾ ausgeführten Untersuchung über die Angosturaalkaloide hat der eine von uns die Abbauprodukte des Galipins beschrieben und auf Grund der beim oxydativen Abbau erhaltenen Spaltstücke, einer Methoxychinolincarbonsäure und der Veratrumsäure, für die Konstitution des Galipins die nachstehende Formel



angenommen. In dieser Formel war die Stellung der OCH_3 -Gruppe und der CH_2CH_2 -Brücke noch unbewiesen. Daß die OCH_3 -Gruppe im Chinolinkern an einer Stelle stehen mußte, wo sie abwandern und zur Bildung eines N-Methylchinolonderivats führen konnte, war Bedingung, da durch die Untersuchungen von J. Tröger und W. Beck²⁾ als auch von J. Tröger und K. Bönicke³⁾ eine solche Methylwanderung vom O zum N bewiesen und durch die letztgenannte Mitteilung der Beweis erbracht war, daß Galipin und Cusparin die eine im Chinolinkern befindliche OCH_3 -Gruppe an derselben Stelle enthalten müssen. Unser Gefühl sagte uns wohl, daß wir die Stelle des OCH_3 in dem Pyridinring zu suchen haben würden. Wenn wir trotz alledem auch in unseren Versuchsreihen Methoxymethylchinolinderivate mit (OCH_3) im Benzolkern untersuchten, so bot hierzu eine Beobachtung von J. Tröger und O. Müller⁴⁾ Veranlassung, nach der Galipin bei dem oxydativen Abbau mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure neben

¹⁾ Arch. Pharm. 250, 494 (1912).

²⁾ Arch. Pharm. 251, 246 (1913).

³⁾ Arch. Pharm. 258, 250 (1920).

⁴⁾ Apoth.-Zeitg. 24, 678 (1909) und Arch. Pharm. 248, 1 (1910).

Veratrumsäure eine zweite Säure ergeben hatte, in der genannte Autoren die Anissäure zu vermuten glaubten. Diese Säure hätte sich aber nur bilden können, wenn OCH_3 im Benzolkern und nicht im Pyridinkern des Chinolinringes sich befindet. Es ist in der vorliegenden Arbeit nur das o-Methoxychinaldin in seinem Verhalten gegen Aldehyde studiert worden und es ist in dieser Reihe gelungen, zu Kondensationsprodukten zu gelangen, die zur Salzbildung befähigt sind, eine Erscheinung, die wir nur noch bei den Kondensationsprodukten des γ -Methoxychinaldins feststellen konnten. Befindet sich OH bzw. OCH_3 in α - oder β -Stellung des Pyridinringes, so sind die mit den Aldehyden gewonnenen Produkte zur Salzbildung nicht mehr befähigt, es bleibt also bloß für das OCH_3 noch die Wahl zwischen γ -Stellung oder o-, m-, p-, ana-Stellung des Benzolkerns. In der oben angeführten mutmaßlichen Formel für Galipin war nicht nur die Stellung der OCH_3 -Gruppe fraglich, sondern auch die Stelle, wo die Brücke $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ angreift, unbewiesen. Es sind deshalb unsere Versuchsreihen sowohl auf Lepidin- als auch auf Chinaldinderivate ausgedehnt worden. Ob das Galipin eine derartige Brücke $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ enthielte, schien uns mehr als zweifelhaft, da unseres Wissens bisher kein Alkaloid mit einer solchen Brücke bekannt geworden ist und wir in unseren eigenen Zweifeln von seiten eines Kollegen bestärkt wurden. Daß tatsächlich Galipin sowohl wie Cusparin die von dem einen von uns früher angenommene Brücke aufweisen, ist durch die sehr elegante Synthese der beiden Alkaloide von E. Späth und Mitarbeitern bewiesen. Was uns die praktische Durchführung unserer ursprünglichen Idee so außerordentlich erschwert hat, ist der Umstand, daß wir ausgerechnet mit α -Methoxylepidin unsere Versuchsreihen und nicht mit dem γ -Methoxychinaldin begannen. Letztere Base gibt mit Aldehyden zur Salzbildung befähigte Reaktionsprodukte, während wir bei der erstgenannten Base nach zahlreichen Kondensationsversuchen die unliebsame Entdeckung machen sollten, daß die Methoxybase durch den Aldehyd entmethyliert wird. Da der Weg von der Oxy- zur Methoxybase über die chlorierte Base geht, so glaubten wir uns diesen umständlichen Weg ersparen und durch nachträgliches Methylieren das Versäumte nachholen zu können und

dabei gerieten wir auf eine falsche Fährte. Nicht methylierte Oxychinaldinderivate oder nicht methylierte Oxyaldehyde zur Kondensation zu verwenden, erschwert diese Aufgabe oder macht sie unmöglich. Während es E. Späth und O. Brunner (a. a. O.) gelungen ist, das γ -Methoxychinaldin mit Piperonal zur Dehydroverbindung des Cusparins zu kondensieren, ist uns mit γ -Oxychinaldin und Piperonal eine Kondensation nicht geglückt. Aber auch das freie Hydroxyl im Aldehyd erschwert das Arbeiten, so daß wir, als die Kondensation mit Protocatechualdehyd und mit Vanillin Schwierigkeiten bot, unsere Versuchsreihen zunächst auf einfachere und vor allem in der Inflationszeit leichter zu beschaffende Aldehyde (Benz-, Salicyl-, Anisaldehyd) ausdehnten. Am Salicylaldehyd kann man den Einfluß der freien OH-Gruppe auf die Beschaffenheit des Kondensationsproduktes recht deutlich wahrnehmen, da es in keiner unserer Versuchsreihen gelang, krystallinische Basen oder Derivate derselben zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Kondensationsversuche des α -Methoxylepidins mit aromatischen Aldehyden führten zu einer Entmethylierung der Base. Letztere wurde aus α -Oxylepidin (siehe unten) über das α -Chlorlepidin durch Umsetzung mit Natriummethylat als ein bei 275—276° siedendes Öl¹⁾ erhalten. Diese Versuchsreihe war die erste, die in Angriff genommen wurde, sie hat einen großen Aufwand von Zeit und kostbarem Material erfordert, bis schließlich an Hand von zahlreichem Analysenmaterial, auf dessen Einzelheiten hier verzichtet werden mag, die recht bedauerliche Beobachtung gemacht werden mußte, daß eine Kondensation mit dieser Methoxylverbindung deshalb nicht möglich ist, weil bei den zur Umsetzung nötigen Versuchsbedingungen eine mehr oder weniger vollständige Entmethylierung eintritt. Die Kondensationsversuche erstreckten sich hauptsächlich auf Vanillin und Anisaldehyd, die Analysen von Platinsalzen ließen aber bald die Vermutung aufkommen, daß es sich trotz verschiedener Aldehyde um das gleiche Reaktionsprodukt in den

¹⁾ L. Knorr, Ann. Chem. 236, 100 (1886).

Versuchsreihen handeln müsse, was schließlich durch die einwandfreie Isolierung des α -Oxylepidins (Schmp. 222°) bestätigt wurde. Scheinbar sind die Bedingungen zu einer Kondensation dieses α -Oxylepidins mit den benutzten Aldehyden nicht die günstigen gewesen, denn sonst hätten wir zu den nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukten gelangen müssen, was aber nicht der Fall war. Zunächst wurde die Entmethylierung dem bei der Kondensation verwendeten Chlorzink zugeschrieben, da ja AlCl_3 bekanntlich entmethylierend wirken kann. Ein Versuch, bei dem α -Methoxylepidin mit Anisaldehyd ohne ZnCl_2 im Rohr unter den gleichen Bedingungen wie in der eigentlichen Versuchsreihe erhitzt wurde, lieferte aber gleichfalls α -Oxylepidin, während solches beim bloßen Erhitzen der Methoxyverbindung im Rohr ohne Aldehydzusatz nicht auftrat. Als Erhitzungstemperatur kam in der Regel 160–170° in Betracht. Da somit die Entmethylierung erkannt, haben wir direkt eine Kondensation mit dem α -Oxylepidin versucht.

Kondensationen des α -Oxylepidins mit aromatischen Aldehyden.

Die mit Benz-, Salicyl-, Anisaldehyd und Vanillin erhaltenen Reaktionsprodukte konnten nur in amorphem Zustande erhalten werden, sind auch nicht zur Bildung kristallisierter Salze oder Doppelsalze befähigt. Das α -Oxylepidin oder γ -Methylcarbostyryl wurde nach Roos¹⁾ aus dem Anilid der Acetessigsäure bereitet, zum Erhitzen diente bei Bereitung dieses Anilides das Pfungst-Rohr, die Erhitzungszeit 3 Stunden (Roos 3–4 Stunden), Temperatur 120° (Roos 120–140°). Die von uns gewählte niedere Grenze ließ ein Optimum an Ausbeute erreichen. Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung des Anilides nach Roos sei noch bemerkt, daß nach Zersetzen des Anilides mit konzentrierter H_2SO_4 ein Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser deshalb zuweilen nicht genügt, weil beim Erkalten die Masse erhärten kann, ehe die Ausfällung mit Natronlauge geschieht. Wir halten es daher für zweckmäßiger, die Wassermenge zu erhöhen, da durch die freiwerdende Wärme ein Festwerden der Reaktions-

¹⁾ Ber. 21, 624 (1888).

masse vermieden wird. Auch sei bemerkt, daß man unter dem von Roos erwähnten Abkühlen der mit Wasser verdünnten Schwefelsäurelösung höchstens ein Abkühlen auf Zimmertemperatur und nicht tiefer zu verstehen hat. Das unter Berücksichtigung dieser Kautelen leicht zu erhaltende α -Oxylepidin zeigte den vorgeschriebenen Schmp. 222°.

Benzyliden- α -oxylepidin, $(\alpha)(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5)(\gamma)$, entsteht, wenn äquivalente Mengen von α -Oxylepidin und Benzaldehyd nach Zugabe von wenig Chlorzink im kurzen Rohr 5 Stunden im Ölbad auf 230° erhitzt werden. Nach dieser Zeit war der Inhalt des erkalteten Rohres braun und klebrig, löste sich in Alkohol unter Zurücklassung von anorganischem Zinksalz. Trennt man letzteres durch Filtrieren von der heißen alkoholischen Lösung, so scheidet sich beim Erkalten ein brauner amorpher Körper ab, dessen Menge durch Zusatz von konzentrierter HCl sich vermehrte. Da solche Fällung immer noch zinkhaltig sich erwies, wurde sie mit alkoholischer Salzsäure in Lösung gebracht und das aus dieser Lösung sich abscheidende Produkt so lange umgelöst, bis es zinkfrei sich erwies. Durch schließliches Digerieren mit wäßrigem Ammoniak erhält man das Kondensationsprodukt als ein braunes, bei 130° schmelzendes Pulver. Daß es sich um das gewünschte Produkt handelt, bestätigt die Analyse des zinkfreien getrockneten Präparates.

0,0926 g gaben 0,2800 g CO_2 und 0,0463 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,55	82,47 %
H	5,3	5,55 „

Im Gegensatz zu dem α -Oxylepidin, das in konzentrierter HCl löslich und ein wohlcharakterisiertes Chlorhydrat bildet, ist das Benzaldehydkondensationsprodukt in HCl nicht löslich, löst sich allerdings in Eisessig. Aus dieser Lösung fällte Überchlorsäure ein amorphes Produkt, in dem es sich um ein Perchlorat handeln könnte.

Gleichfalls zur Bildung wohldefinierter Salze nicht befähigt sind die mit Salicyl-, Anisaldehyd und Vanillin bereiteten Kondensationsprodukte des α -Oxylepidins, die amorphe gelbe bis braune Pulver von hohem Schmelzpunkt bilden.

o-Oxybenzyliden- α -oxylepidin, $(o)(OH)C_6H_4CH:CH.C_6H_5N(OH)(\alpha)$. Als äquivalente Mengen von α -Oxylepidin und Salicylaldehyd unter Zusatz von wenig festem Chlorzink im offenen Kölbchen mit Steigrohr erst auf $180-190^\circ$, schließlich bis auf 225° erhitzt wurden, erfolgte bei etwa 170° ein Zusammenschmelzen, am Boden des Kölbchens verblieb unter der rotbraunen geschmolzenen Masse ein fester Anteil, der erst bei Steigerung der Temperatur unter lebhafter Bläschenbildung gelöst wurde, bis schließlich nach 5stündigem Erhitzen auf 225° das Reaktionsprodukt fest geworden war. Um nicht in Reaktion getretenes Ausgangsmaterial zu entfernen, wurde der Inhalt des Kölbchens längere Zeit mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert und der nicht in Lösung gehende Anteil gesammelt. Wird dieser unlösliche Teil mit wäßrigem Ammoniak verrieben und längere Zeit digeriert, so resultiert schließlich das Kondensationsprodukt als ein amorphes gelbes, in Alkohol und Äther unlösliches, in Eisessig schwer lösliches Pulver, das zur Analyse wiederholt mit Alkohol ausgezogen, und dann getrocknet, eine bei 360° noch nicht schmelzende Verbindung darstellt und selbst aus sehr hochsiedenden Lösungsmitteln wie Anilin sich nicht krystallisieren ließ. Daß es sich aber um das gewünschte Produkt handelt, wird durch die Analyse bewiesen.

- I. 0,0631 g gaben 0,1793 g CO_2 und 0,0287 g H_2O .
 II. 0,0977 g „ 4,25 ccm N bei 17° und 764 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	77,53	77,49	— %
H	4,97	5,05	— „
N	5,32	—	5,14 „

p-Methoxybenzyliden- α -oxylepidin, $(p)(OCH_3)C_6H_4.CH:CH.C_6H_5N(OH)(\alpha)$. Nach mehreren vergeblichen Versuchsreihen, bei denen α -Oxylepidin unverändert zurückerhalten wurde, gelang die Kondensation schließlich durch 5stündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von α -Oxylepidin und Anisaldehyd unter Zusatz von wenig $ZnCl_2$ in einem kurzen Rohr auf 230° . Der nach dem Erkalten fest gewordene Rohrinhalt ging mit viel Alkohol und konzentrierter HCl in Lösung und schied letztere beim Stehen einen braunen, amorphen, aller-

dings stark zinkhaltigen Körper ab. Um diesen vom Zink zu befreien, genügt längeres Digerieren mit wäßrigem Ammoniak allein nicht, sondern man muß durch wiederholtes Lösen in alkoholischer Salzsäure und Digestion des in der Kälte abgeschiedenen Chlorhydrates mit Ammoniak diese Beimengung beseitigen. Statt das Chlorhydrat mit alkoholischer Salzsäure zu bereiten, kann man dasselbe auch durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Lösung des Reaktionsproduktes in wenig Eisessig gewinnen und verfährt dann wie oben. Man erhält so das Anisaldehydkondensationsprodukt als leichten, humusartigen amorphen Körper, der beim Reiben elektrisch wird, bei 360° noch nicht schmilzt und wohlcharakterisierte Salze nicht zu bilden vermag. Daß es sich in diesem amorphen Produkte um die gewünschte Verbindung handelt, bestätigt die Analyse.

0,0782 g gaben 0,2228 g CO_2 und 0,0390 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,94	77,51 %
H	5,45	5,54 „

Eine Kondensation des α -Oxylepidins mit Protocatechualdehyd führte zu Produkten, bei denen, wie aus der schwarzen Farbe schon ersichtlich, eine tiefergehende Zersetzung eintreten scheint. Besser, wenn auch sehr schwierig, gestaltete sich die Bereitung eines Vanillinkondensationsproduktes.

3-Methoxy-4-oxybenzyliden- α -oxylepidin,
 $(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})(\alpha)$. Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man äquimolekulare Mengen von Vanillin und α -Oxylepidin nach dem innigen Verreiben und Zusatz von etwas Chlorzink im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbade auf $230\text{--}240^{\circ}$ erhitzt. Als der feste dunkle Rohrinhalt erst mit Alkohol, dann mit konzentrierter HCl auf dem Wasserbade digeriert wurde, ging relativ wenig in Lösung. Der dunkelbraune Rückstand wurde schließlich nach dem Zerreiben wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen und der Auszug heiß filtriert. Nach dem Einengen der vereinigten Auszüge resultierte ein schokoladenbrauner amorpher Körper, der nach dem Filtrieren und Trocknen über Schwefelsäure direkt zur Analyse diente. In den meisten organischen Lösungsmitteln

war die Verbindung unlöslich, sie schmilzt sehr hoch und bildet keine krystallisierten Salze.

0,0273 g gaben 0,0737 g CO₂ und 0,0150 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,67	73,62 %
H	5,15	(6,1) „

Nachdem alle Kondensationsprodukte sich als nicht basisch oder nur sehr schwach basisch erwiesen hatten und die Verbindungen zu einer weiteren Untersuchung wenig einluden, ist in dieser Reihe von Reduktions- und anschließenden Methylierungsversuchen abgesehen worden, da durch diese Manipulationen der basische Charakter wohl kaum eine derartige Steigerung erfahren dürfte, wie er an der Base Galipin zu beobachten ist. Es dürfte daher wenig wahrscheinlich sein, daß wir die Methoxylgruppe beim Galipin in α -Stellung zu suchen haben.

Kondensation des β -Oxychinaldins mit aromatischen Aldehyden.

Alle mit diesem Chinaldin dargestellten Kondensationsprodukte sind amorph und zur Salzbildung nicht oder wenig befähigt. Nur beim Benzaldehydkondensationsprodukt gelang die Darstellung eines amorphen Jodmethylats. β -Oxy- und β -Methoxychinaldin selbst geben gut krystallisierende Jodmethylate, auch Doppelsalze mit ihren Methylammoniumbasen. Hiernach macht es den Eindruck, als wenn durch den Eintritt des Aldehydrestes in die α -ständige Methylgruppe auch hier analog den α -Oxylepidinderivaten der basische Charakter verschwindet oder stark zurückgedrängt wird. Zur Darstellung des β -Oxychinaldins diente die Methode von W. Königs und F. Stockhausen¹⁾, bei der man o-Amidobenzaldehyd und Chloraceton in wäßrig alkalischer Lösung aufeinander einwirken läßt. Die von V. Kulisch²⁾ als β -Oxychinaldin in der Literatur beschriebene Verbindung ist mit dem wirklichen β -Oxychinaldin, das bei 240° sintert und bei 260° schmilzt, nicht identisch. Um die Frage anzuschneiden, ob die Jod-

¹⁾ Ber. 35, 2554 (1902).

²⁾ Monatsh. f. Chem. 16, 351 (1895).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 109.

methyle des β -Alkoxychinaldins einer analogen Chinaldonumlagerung fähig sind wie das γ -Methoxychinaldin¹⁾, wurden zunächst die Jodmethyle des β -Oxy-, β -Methoxy- und β -Äthoxychinaldins und das bisher noch nicht bekannte β -Methoxychinaldin dargestellt. Im Falle einer solchen Umlagerung wäre dann für die Stellung des OCH_3 im Pyridinkern beim Galipin die β - und γ -Stelle möglich gewesen, von denen aber die β -Stelle von vornherein eine geringere Wahrscheinlichkeit als die γ -Stelle bot. Ein Versuch, das Jodmethylat des β -Methoxychinaldins direkt darzustellen durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl und der für 1 Na berechneten Alkoholatmenge auf β -Oxychinaldin, war praktisch nicht durchführbar.

β -Oxychinaldinjodmethylat, $(\beta)\text{OHC}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}.\text{CH}_3\text{J}$. Diese gleichfalls bisher noch nicht bekannte Verbindung entsteht glatt beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung der Komponenten in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur (3 Stdn.). Nach vollendeter Umsetzung scheidet sich aus der erkaltenden olivengrünen Lösung das Jodmethylat in Form kleiner, zu Drusen angeordneter Prismen ab. Um dasselbe möglichst vollständig aus der Lösung zu erhalten, dampft man am besten die ganze Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von wenig Wasser ab, engt die wäßrige Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein und reinigt die Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle. Man erhält dann schwach gelbliche stumpfe, einseitig zugespitzte Nadeln, die unscharf bei 235–240° schmelzen.

0,1406 g gaben 0,1095 g AgJ.

	Berechnet	Gefunden:
J	42,16	42,10 %.

Methylammoniumbase des β -Oxychinaldins, $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}.\text{CH}_3\text{OH}$, aus dem oben genannten Jodmethylat mittels AgCl das entsprechende Chlormethylat in analytisch reinem Zustande zu isolieren, gelang bisher nicht. Schüttelt man die wäßrige Lösung des Jodmethylates mit Ag_2O , so erkennt man sehr bald an dem Auftreten von gelbem AgJ die Umsetzung

¹⁾ Ber. 22, 73 (1889).

Kondensation von Oxychinaldinen.



und man erhält dann meist ein klares farbloses, stark alkalisch reagierendes Filtrat, das die quaternäre Ammoniumbase enthält. Nicht immer war das Filtrat farblos, sondern auch zuweilen ganz dunkel infolge kolloidal gelösten Silbers. Ein Filtrieren oder Abscheidung von AgCl beim Versetzen mit HCl führte nicht zur Klärung, eine solche erfolgte aber, als die salzsaure Lösung etwa 8 Tage gestanden hatte. In diesem Falle hatte sich in der inzwischen geklärten Lösung ein Chlorhydrat in Form langer spitzer Nadelchen abgeschieden, die durch Silberspuren etwas blaugrau gefärbt waren. Das aus diesem Chlorhydrat bereitete, in langen gelben Nadeln krystallisierende Platinsalz ist, wie die Analyse lehrt, das β -Oxychinaldinmethylanmoniumsals der Platinchloridchlorwasserstoffsäure $[(OH)C_9H_5(CH_3)NCH_3]_2PtCl_6 + 3H_2O$.

I. 0,1496 g verloren bei 105° 0,0096 g H₂O.

II. 0,1400 g H₂O-freies Salz gaben 0,0357 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
H ₂ O	6,77	6,49	— %
für H ₂ O-freies Pt-Salz	25,81	—	25,5 „

β -Methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH_3)$. Nach allerlei Schwierigkeiten gelang die Darstellung dieser Verbindung, allerdings in sehr mäßiger Ausbeute. Erhitzt man β -Oxychinaldin mit Jodmethyl und absolut alkoholischer Kalilauge 4 Stunden im siedenden Wasserbade in einer Druckflasche, so erhält man eine schwarzblau gefärbte Lösung, in der sich tief dunkelblaue Nadeln befanden. Dampft man nun den Flascheninhalt nach weiterem Zusatz von wenig Kalilauge ein, um Alkohol und Jodmethyl zu entfernen und schüttelt die alkalische wäßrige Flüssigkeit mit Äther aus, so kann man schließlich der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure die Base entziehen. Eine Entfärbung der Sulfatlösung durch Erhitzen mit Tierkohle führte nicht zum Ziele. Neutralisiert man nun von neuem und äthert aus, so tritt hierbei eine indigoblaue flockige Abscheidung auf. Die getrennte und mit Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein dunkel gefärbtes Öl, das auch beim längeren Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte; in Alkohol leicht, in Wasser dagegen sehr schwer löslich sich

erwies. Da auch Destillation kein einheitliches Destillat lieferte, wurde schließlich eine Reinigung durch Wasserdampfdestillation versucht. Hierbei ging ein milchiges Destillat über, das beim Abkühlen lange weiße Nadeln lieferte. Nach dem Abfiltrieren schmolz die feste Verbindung zu einem gelben Öle, das beim längeren Stehen an der Luft zum Teil wieder in derben Prismen krystallisierte. Bei einer schnell zwischen Fließpapier getrockneten Probe wurde der Schmp. 31° ermittelt. Beim Verweilen des krystallinischen Produktes im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ließ sich Gewichtskonstanz nicht erreichen, so daß von einer Elementaranalyse abgesehen werden mußte. Als dieses im Exsiccator geschmolzene Produkt wieder an die Luft gebracht wurde, krystallisierte es zwar wieder in Prismen unter Gewichtszunahme (wahrscheinlich entsteht ein Hydrat), doch konnte auch nach längerem Verweilen an der Luft keine Gewichtskonstanz erzielt werden. Da somit das β -Methoxychinaldin als solches nicht analysiert werden konnte, wurde die Darstellung und Analyse von Derivaten versucht. Ein Chlorhydrat entsteht z. B., wenn man das geschmolzene β -Methoxychinaldin mit wenig konzentrierter Salzsäure in Berührung bringt oder wenn man HCl-Gas in die ätherische Lösung der Base leitet. Das Salz war aber sehr zerfließlich, zur Analyse demnach nicht geeignet. Ähnlich verhielt sich das Perchlorat, das man durch Zusatz von Überchlorsäure zur ätherischen Lösung der Base in Form feiner weißer Nadeln erhält, die aber an der Luft ohne Abkühlung rasch zerflossen. Von Doppelsalzen konnte ein Platinsalz, ein abnorm zusammengesetztes Zinndoppelsalz gewonnen werden, während HgCl_2 keine Fällung mit dem Chlorhydrate lieferte.

Platinsalz des β -Methoxychinaldins, $[(\text{OCH}_3)_9\text{C}_9\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$, aus der salzsauren Lösung der Base erhalten und aus heißer verdünnter Salzsäure krystallisiert, bildet es lange gelbe Nadeln.

0,1108 g gaben bei 105° einen Gewichtsverlust von 0,0025 g und 0,1083 g des getrockneten Salzes gaben 0,0280 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
$1\text{H}_2\text{O}$	2,33	2,25%
für H_2O -freies Pt-Salz	25,81	25,85,,

Zinndoppelsalz, $[(\text{OCH}_3)_9\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{H}_2\text{SnCl}_6$. Zu diesem

Salz der Stannichloridchlorwasserstoffsäure gelangt man, wenn man eine konzentrierte Zinnchlorürlösung zu der salzsauren Lösung des β -Methoxychinaldins gibt. Man erhält sofort eine krystallinische Abscheidung, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure farnblattartige Krystallgebilde liefert. Das Auffallende an diesem Salze ist, daß ein Zinnchlorid- und nicht ein Zinnchlorürdoppelsalz vorliegt, es muß also ein Teil der angewandten Zinnchlorürlösung oder auch alle zu einem Reduktionsprozeß verbraucht sein und dann das hierbei entstandene Zinnchlorid mit noch nicht verändertem β -Methoxychinaldin oder dessen Hydroverbindung sich zu dem erwähnten Doppelsalz umgesetzt haben. Für das Stannisalz spricht nicht bloß die Analyse, sondern vor allem das Ausfallen von gelbem SnS_2 beim Zerlegen des Salzes mit H_2S . Der erwähnte ledergelbe Niederschlag fällt allerdings erst nach längerem Einleiten, Erwärmen und Stehenlassen nieder.

Das Salz scheint Krystallwasser zu enthalten, doch ist die Menge noch fraglich, sie liegt zwischen $2\frac{1}{2}$ —3 Mol.

0,1270 g Salz verloren bei 105°	0,0086 g = 6,77 %.
0,2265 g „ „ „ 105°	0,0188 g = 6,09 „.
I. 0,1184 g des bei 105° getr. Salzes gaben	0,0260 g SnO_2 .
II. 0,2127 g „ „ 105° „ „ „	0,0474 g SnO_2 .
III. 0,1873 g „ „ 105° „ „ „	0,0420 g SnO_2 .
Berechnet auf H_2O -freies Salz:	Gefunden:
Sn 17,48	I. 17,30 II. 17,55 III. 17,45 %.

Wir haben versucht die Frage zu entscheiden, ob in dem analysierten Zinndoppelsalz der Chinaldinkern eine Reduktion durch das Zinnchlorür erfahren hat, indem wir nach Zerlegung des Zinnsalzes durch Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate von SnS_2 von neuem ein Platindoppelsalz fällten und der Analyse unterwarfen. Leider sind für ein Platinsalz der nicht hydrierten Base und der Dihydroverbindung die Unterschiede so gering, daß dies auf dem Wege der Analyse nicht ermittelt werden konnte.

0,0776 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0891 g CO_2 und 0,0238 g H_2O und 0,0200 g Pt.

Berechnet auf das Pt-Salz			
des β -Methoxychinaldins	der β -Methoxydihydroverb.	Gefunden:	
C 34,91	34,73	34,83 %	
H 3,20	3,71	3,40 „	
Pt 25,81	25,68	25,77 „.	

Für eine Tetrahydroverbindung würde im H sich eine größere Differenz ergeben. Für das Krystallwasser ergab sich bei dem analysierten Salze 2,32%, während ein 1 Mol. H_2O enthaltendes Pt-Salz des Methoxychinaldins 2,33% H_2O verlangt und wie weiter oben gezeigt, 2,25% H_2O bei der Analyse lieferte. Es konnte vorläufig daher die eigenartige Erscheinung, daß Zinnchlorür ein Zinnchloriddoppelsalz liefert, noch keine passende Erklärung finden.

Jodmethylat des β -Methoxychinaldins $(OCH_3)C_9H_5 \cdot (CH_3)N \cdot CH_3J$. Während die Darstellung des β -Methoxychinaldins im Gegensatz zu der des β -Äthoxychinaldins allerlei Schwierigkeiten bot, gelang die Darstellung des Jodmethyلاتes der Methoxyverbindung verhältnismäßig leicht, wenn sie auch nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukte, so doch zu einem mechanisch leicht zu trennenden Gemische führte. Erhitzt man das ölige β -Methoxychinaldin mit Jodmethyl und Methylalkohol 3—4 Stunden in einer Druckflasche im siedenden Wasserbade, dampft nach vollendeter Erhitzungszeit die flüchtigen Bestandteile des Flascheninhaltes ab und krystallisiert den Rückstand aus Wasser, so erhält man neben zarten gelben, bei 77° sinternden und bei 84° schmelzenden Nadelchen von geringem Jodgehalte (2—3%) braune derbe, zu Drusen vereinigte Prismen vom Schmp. 196°. Die Abscheidung des hochschmelzenden Produktes tritt meist erst beim längeren Stehen der wäßrigen Lösung ein, es handelt sich hier um das eigentliche Jodmethylat.

I. 0,1213 g des bei 105° getr. Jodmethyلاتes gaben 0,0904 g AgJ.
II. 0,1465 g „ „ 105° „ „ „ 0,1094 g AgJ.

Berechnet:

Gefunden:

		I.	II.
J	40,29	40,28	40,33 %

β -Äthoxychinaldinjodmethylat, $(OC_2H_5)C_9H_5(CH_3)N \cdot CH_3J + 1\frac{1}{2} H_2O$. Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige β -Äthoxychinaldin wurde nach der Vorschrift von Königs und Stockhausen (a. a. O.) bereitet. Es ist leichter als das Methoxychinaldin zu erhalten, bildet lange weiße bei 74° schmelzende Nadeln. Da in der erwähnten Arbeit eine Analyse von dem beschriebenen Produkte nicht angeführt ist, haben wir dessen Analyse ausgeführt.

0,1234 g gaben 0,3484 g CO_2 und 0,0788 g H_2O , entspr. 77,04 % C und 7,14 % H (ber. C = 77,00, H = 6,95).

Aus dieser Base bildet sich das Jodmethylat sehr leicht beim Erhitzen (3 Stunden) mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Nach Abdampfen des Jodmethyls und des Methylalkohols gibt der wiederholt aus Wasser umkrystallisierte Rückstand das Jodmethylat in zarten blaßgelben Nadeln vom Schmp. 207°.

I. 0,2978 g gaben bei 105° einen Verlust von 0,0222 g.

II. 0,2311 g der bei 105° getrockn. Substanz gaben 0,1638 g AgJ.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
für $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	7,5	7,7	— %
„ H_2O -freie Verb. J	38,34	—	38,31 „

Um die Frage zu entscheiden, ob ein β -Alkoxychinaldin zur Chinaldonumlagerung befähigt ist, haben wir, da die Ausbeute an β -Methoxychinaldin bzw. dessen Jodmethylat eine schlechte ist, das β -Äthoxychinaldinjodmethylat zu der Umsetzung mit feuchtem Silberoxyd benutzt. Hierbei wurde die gelbe Lösung des Jodmethylates fast farblos, zeigte stark alkalische Reaktion, ein Zeichen, daß eine Ammoniumbase entstanden war. In dem abfiltrierten Rückstande mußte das durch Umsetzung entstandene Jodsilber enthalten sein, dessen Trennung von einem etwa beigemengten organischen Produkte auf sehr große Schwierigkeiten stieß. Letztere sind durch eine Cyaninbildung vermutlich bedingt, wofür die intensiv gefärbten Lösungen und die Farbe der aus diesen erhaltenen Produkte zu sprechen scheinen. Zur Chinaldonumlagerung scheint daher ein β -Alkoxychinaldin nicht fähig zu sein.

Benzyliden- β -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$. Als äquivalente Mengen von Benzaldehyd und β -Oxychinaldin nach Zusatz von wenig Chlorzink in einem kurzen Rohr im Ölbade auf 180° erhitzt wurden, verflüssigte sich zunächst die Masse, nach 1 Stunde erfolgte lebhaft Bläschenbildung und schließlich trat Verdickung ein. Nach 6 Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen, der Rohrinhalt war nach dem Erkalten fest und bildete ein grünliches Pulver. Löst man dasselbe in heißer alkoholischer Salzsäure, so scheidet diese Lösung beim Stehen ein dunkelbraunes amorphes Produkt ab, das ebenso

wie die aus dem Filtrat mit Ammoniak erhaltene Fällung sich als zinkhaltig erwies. Durch Lösen in Aceton und Fällen des Filtrates mit Wasser gelingt es zu einem zinkfreien, amorphen hellgelben Produkte zu kommen. Eventuelle Reste von nicht in Reaktion getretenem β -Oxychinaldin wurden durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt und der schokoladenbraune Rückstand nach längerem Digerieren mit Ammoniak, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator zur Analyse verwendet. Als Schmelzpunkt wurde 130° festgestellt, doch tritt schon bei 110° Sintern ein.

0,1344 g gaben 0,4066 g CO_2 und 0,0658 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,55	82,51 %
H	5,3	5,44 „

Der basische Charakter ist sehr schwach in dieser Verbindung, Chlorhydrat, Platinsalz und Jodmethylat konnten nur in amorphem Zustande erhalten werden.

Jodmethylat, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, wird in der üblichen Weise bereitet, nach Abdampfen des Lösungsmittels als kaffeebraunes amorphes, in Wasser unlösliches Produkt erhalten. Wiewohl eine Krystallisation nicht gelang, zeigte die Analyse des amorphen Körpers doch den für ein Jodmethylat berechneten Wert.

0,1704 g gaben 0,1028 g AgJ .

	Berechnet:	Gefunden:
J	32,63	32,68 %

o-Oxybenzyliden- β -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH(o)})$. Erhitzt man β -Oxychinaldin, Salicylaldehyd und Chlorzink analog den früheren Versuchen 6 Stunden im Ölbad auf 180° , so tritt bereits nach 1 Stunde lebhaft Bläschenbildung ein, das Reaktionsprodukt färbt sich dunkelrot und bildet nach vollendetem Erhitzen, Erkalten und Zerreiben ein rotbraunes Pulver. Dieses ist in wäßriger Salzsäure schwer löslich, in Alkohol und Salzsäure leicht löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge. Mit Wasser verdünnter Eisessig löst es leichter als reiner Eisessig. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in alkoholischer Salzsäure gelöst, das aus dieser Lösung abgeschiedene Produkt (vermutlich ein Chlorhydrat)

erwies sich aber ebenso wie die aus dessen Filtrat mit Ammoniak erhaltene Fällung als noch zinkhaltig. Diese zinkhaltige Base wurde dann in Aceton unter Zugabe weniger Tropfen Alkohol gelöst, die Lösung von weißen, nicht in Lösung gegangenen Anteilen getrennt und die Base aus dem Filtrat durch Wasser als fleischfarbenes amorphes Produkt gefällt. Zur Beseitigung von nicht in Reaktion getretenem β -Oxychinaldin kocht man dann das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure aus, digeriert mit Ammoniak, sammelt, wäscht und trocknet hierauf die Base. Die Analyse bestätigt, daß in diesem bei 220° nach vorherigem Sintern schmelzenden Produkte die gewünschte Verbindung vorliegt.

- I. 0,1160 g gaben 0,3294 g CO_2 .
 II. 0,1130 g „ 0,3210 g CO_2 und 0,0528 g H_2O .
 III. 0,1515 g „ 7,25 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	77,53	77,44	77,47	— %
H	4,97	—	5,19	— „
N	5,32	—	—	5,48 „

Auffallend ist an dieser Verbindung die Löslichkeit in wäßrigem Ammoniak, man kann sie daher aus Acetonlösung mit Wasser, nicht aber mit Ammoniak ausfällen.

p-Methoxybenzyliden- β -oxychinaldin,
 $(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$. Beim 5stündigen Erhitzen von Anisaldehyd, β -Oxychinaldin und Chlorzink im Rohr bei 180° im Ölbad wurde ein spröder glasiger Rohrinhalt erhalten von kakaobrauner Farbe. Beim längeren Erhitzen mit viel Alkohol unter Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure geht das Produkt in Lösung, aus der filtrierten erkalteten Lösung scheidet sich ein amorphes Produkt ab, das nach der Digestion mit Ammoniak noch zinkhaltig ist, so daß man das Lösen in alkoholischer Salzsäure und die Digestion des aus dieser Lösung abgeschiedenen Niederschlages mit Ammoniak so oft wiederholen muß, bis man zu einem zinkfreien Körper gelangt ist. Die so gereinigte und schließlich getrocknete Verbindung bildet ein bräunlichgelbes amorphes Pulver vom Schmp. 225° , es ist in alkoholischer Salzsäure und in Eisessig leicht, in wäßriger Salzsäure und in Natronlauge nicht löslich. Fällungen

mit Überchlorsäure, Platinchlorid, Schwefelsäure gaben nur amorphe Produkte.

0,1014 g gaben 0,2890 g CO₂ und 0,0529 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,94	77,73 %
H	5,45	5,79 „

Kondensationsversuche mit dem β -Methoxychinaldin sind mit aromatischen Aldehyden deswegen nicht durchgeführt, weil die Gewinnung dieser Base viel Schwierigkeiten bietet und die Versuche eine Chinaldonumlagerung dieser Base über ihr Jodmethylat zu ermöglichen, ergebnislos waren.

Kondensation des γ -Oxychinaldins mit aromatischen Aldehyden. Bei diesen Versuchen sind wir zum ersten Male zu Kondensationsprodukten gelangt, deren basischer Charakter so stark ausgeprägt ist, daß die Darstellung wohlcharakterisierter Salze gelingt. Die Versuchsreihen sind mit Benz-, Salicyl-, Anisaldehyd und Piperonal ausgeführt, haben beim Benzaldehyd ein krystallinisches Produkt, beim Salicyl- und Anisaldehyd aber amorphe Produkte ergeben. Beim Piperonal sind bisher alle Bemühungen, eine Kondensation durchzuführen, gescheitert. Die Erhitzungstemperatur war 190°, es wurde im geschlossenen Rohr sowohl als auch im offenen Rohre, das durch den luftverdünnten Raum eines Quecksilberbarometers abgesperrt war, erhitzt. Durch diesen Apparat, auf dessen nähere Beschreibung hier nicht eingegangen werden soll, hofften wir, die Erhitzungstemperatur herabsetzen zu können. Selbst bei Anwendung dieser Maßregel konnte aus dem fast schwarzen Rohrinhalte nur unverändertes γ -Oxychinaldin wiedergewonnen werden, während das Piperonal scheinbar eine Zersetzung erfahren hat. Es wird also dadurch, daß man statt des γ -Methoxychinaldins das nicht methylierte Produkt verwendet, die Reaktion erschwert bzw. ganz aufgehoben. Das mit Benzaldehyd gewonnene Stilbazol ist krystallinisch und bildet krystallinische Salze, beim Salicylaldehyd ist das Stilbazol amorph, ebenso die Derivate; beim Anisaldehyd ist das Stilbazol amorph, sein Perchlorat aber krystallinisch, während von dem mit Anisaldehyd ohne Chlorzink erhaltenen Alkin alle Salze und die Base selbst amorph sind.

Das γ -Oxychinaldin wurde nach der Vorschrift von M. Conrad u. L. Limpach¹⁾ gewonnen und bildet Krystalle vom Schmp. 230—231°.

Benzyliden- γ -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$, entstand, als γ -Oxychinaldin und Benzaldehyd in Gegenwart einer geringen Menge Chlorzink 19 Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt wurden. Der Rohrinhalt war nach dem Erkalten fest und ockerfarben, er wurde zerrieben, zur Entfernung von nicht umgesetztem Oxychinaldin mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert und das Ungelöste mit viel Alkohol unter reichlichem Zusatz von konzentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich ein in feinen Nadelchen krystallisierendes Chlorhydrat ab. Durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak erhält man die freie Base, die, falls sie noch zinkhaltig, nochmals über das Chlorhydrat gereinigt wird. Die Base selbst ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und konnte nur dadurch krystallinisch erhalten werden, daß man sie in wenig heißem Anilin löst und diese Lösung mit Alkohol bis zur eintretenden Krystallisation versetzt. Man erhält so die Base in gelblichweißen flachen Blättchen vom Schmp. 279°.

- I. 0,1264 g gaben 0,8824 g CO_2 und 0,0620 g H_2O .
 II. 0,1700 g „ 8,8 ccm N bei 28° und 767 ccm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	82,55	82,51	— %
H	5,30	5,45	— „
N	5,67	—	5,92 „

Die Base ist zur Salz- und Doppelsalzbildung befähigt.

Chlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, mit alkoholischer Salzsäure in citronengelben langen Nadelchen erhalten.

0,1186 g gaben 0,0600 g AgCl .

Berechnet:		Gefunden:
Cl	12,50	12,52 %

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Dieses vermutlich mit $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisierende Salz wird zunächst als amorphe Fällung, aus alkoholischer Salzsäure aber in blaß-

¹⁾ Ber. 20, 944 (1887); 21, 1965 (1888).

gelben, mikroskopisch kleinen Nadelchen erhalten, es zeigte bei 105° einen Gewichtsverlust von 6,4%, was einem Krystallwassergehalt von $3\frac{1}{2}$ Mol. (berechnet 6,3%) entsprechen könnte.

0,1552 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0335 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,59	21,58%

o-Oxybenzyliden- γ -oxychinaldin, $(\text{OH})_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CH}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$. Beim 9 stündigen Erhitzen äquivalenter Mengen Salicylaldehyd, γ -Oxychinaldin und Chlorzink im Ölbade auf 190—200° resultierte ein festes schellackartiges Reaktionsprodukt, das nach dem Zerreiben ein ockergelbes amorphes Pulver lieferte. Nicht in Reaktion getretenes γ -Oxychinaldin wurde durch Digestion mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade entfernt und der hierbei ungelöst gebliebene Anteil in kalter 15 prozent. Natronlauge gelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure von neuem gefällt. Diese Fällung ist sehr voluminös und muß, um ihr das Chlornatrium zu entziehen, häufig mit warmem Wasser digeriert und durch Dekantation vom Waschwasser getrennt werden. Für den Fall, daß das Reaktionsprodukt noch zinkhaltig, ist das Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure öfter auszuführen. Hat man schließlich das Produkt völlig frei von anorganischen Beimengungen, so sammelt man es, wäscht es erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und trocknet es erst an der Luft, schließlich bei 105°. Beim Erhitzen auf 260° färbt sich das reine Produkt, das ein hellgelbes Pulver bildet, stahlgrau, konnte aber bis 300° nicht zum Schmelzen gebracht werden.

- I. 0,1064 g gaben 0,3032 g CO_2 und 0,0479 g H_2O .
 II. 0,1120 g „ 5,5 ccm N bei 26° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	77,53	77,71	— %
H	4,97	5,00	— „
N	5,32	—	5,59 „

In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung fast durchweg unlöslich, in Anilin und in Eisessig ist sie hingegen löslich, doch aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten. Krystallisierte Derivate sind bisher nicht erhalten worden. Ein Versuch zur Darstellung eines Perchlorates durch

Zusatz von Überchlorsäure zur Lösung der Verbindung in Eisessig, hatte keinen Erfolg. Aber auch die Dimethyl- und die Dibenzylverbindung konnten nur amorph erhalten werden.

o-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin,
 $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$, wird erhalten, wenn man *o*-Oxybenzyliden- γ -oxychinaldin in der für 2Na berechneten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylates löst und mit der berechneten Menge Jodmethyl am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen wurde das abgeschiedene Produkt gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen, nach dem Trocknen durch Verreiben mit Wasser vom beigemengten Jodnatrium befreit und von neuem nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet. Der so gewonnene Dimethyläther bildet ein gelbliches amorphes, bei 300° noch nicht schmelzendes Produkt, das in Krystallen nicht zu erhalten war. Es ist in Eisessig und in Anilin leicht löslich, in alkoholischer Salzsäure schwer löslich, in Natronlauge unlöslich. Überchlorsäurelösung gab zwar in der Eisessiglösung eine Fällung, die beim Erwärmen sich löste und beim Erkalten sich wieder abschied, aber nur in amorphem Zustande. Es muß sich um ein Perchlorat handeln, da die Eisessiglösung der Base auf Wasserzusatz klar blieb.

Trotz des wenig erfreulichen Aussehens dieses Dimethyläthers lieferte die Analyse recht gute Resultate.

- I. 0,0980 g gaben 0,2813 g CO_2 und 0,0520 g H_2O .
 II. 0,1176 g „ 5 ccm N bei 21° und 765 mm.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	78,31	78,28	— %
H	5,88	5,89	— „
N	4,81	—	4,96 „

o-Benzyloxybenzyliden- γ -benzyloxychinaldin,
 $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OC}_7\text{H}_7)$, analog der Dimethylverbindung mit Benzylchlorid und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ bereitet und in ähnlicher Weise verarbeitet, bildet dieser Dibenzyläther ein braungelbes amorphes Produkt, das in Natronlauge unlöslich ist und in keiner Weise krystallinisch zu erhalten war.

- I. 0,0616 g gaben 0,1893 g CO_2 .
 II. 0,1214 g „ 0,3732 g CO_2 und 0,0628 g H_2O .

	Berechnet auf			Gefunden:	
	nicht benzyliertes Ausgangsmaterial	Monobenzyl- verb.	Dibenzyl- verb.	I.	II.
C	77,53	81,55	83,93	83,81	83,84 %
H	4,97	5,42	5,68	—	5,79 „

Ein in Eisessig mit Überchlorsäure erhaltenes Perchlorat war ebenfalls amorph. Auch die Darstellung anderer Salze in krystallinischem Zustande mißlang.

p-Methoxybenzyliden- γ -oxychinaldin, $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$. Anisaldehyd, γ -Oxychinaldin und wenig Chlorzink gaben beim 20 stündigen Erhitzen im Rohr im Öl-bade auf 190—200° ein glasartiges Reaktionsprodukt, das nach dem Zerreiben ein amorphes rehbraunes Pulver lieferte. Beim längeren Digerieren mit viel alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade ging das Produkt in Lösung, schied beim Erkalten ein amorphes Chlorhydrat ab, das mit Ammoniak digeriert, die graugelbe pulverige Base gab, die bis zur Zinkfreiheit über das Chlorhydrat gereinigt wurde. Nach dem längeren Verweilen im Exsiccator zeigte die getrocknete Base den Schmp. 266°, sie ist in konzentrierter wäßriger Salzsäure, in Alkohol und Eisessig löslich, konnte aber bisher nicht krystallinisch erhalten werden, liefert aber ein krystallisiertes Perchlorat.

Daß die Base trotz ihres amorphen Zustandes rein war, lehrt die Analyse.

0,0968 g gaben 0,2764 g CO_2 und 0,0496 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,94	77,87 %
H	5,45	5,69 „

Perchlorat, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\cdot\text{HClO}_4$, wird erhalten, wenn man zu der Lösung der Base in wenig Eisessig reine Überchlorsäure fügt und dann die Fällung durch Erwärmen unter eventuellem Zusatz von etwas Eisessig wieder in Lösung bringt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Perchlorat in mikroskopisch kleinen gelben derben Prismen ab.

0,1724 g gaben 0,0658 g AgCl .

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,39	9,45 %

p-Methoxybenzyliden- γ -oxychinaldinalkin, $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3))$. Dieses Alkin erhält man im Gegensatz zu obigem Stilbazol, wenn man Anisaldehyd und

γ -Oxychinaldin 9 Stunden im Rohr auf 170° im Ölbade erhitzt. Man gewinnt ein dickflüssiges rotbraunes Produkt, das mit konzentrierter Salzsäure unter Zugabe von wenig Alkohol in Lösung gebracht und von nicht in Reaktion getretenem Aldehyd durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther befreit wurde. Weder Salze noch Base lassen sich krystallinisch erhalten. Zur Analyse dienten Platin- und Golddoppelsalz.

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{17}NO_3)_2H_2PtCl_6$, gelbe amorphe Fällung, die bei 105° einen Gewichtsverlust von 3,9% ergab.

- I. 0,1580 g Salz (bei 105° getrocknet) gaben 0,0308 g Pt.
 II. 0,1288 g „ (bei 105° getrocknet) „ 0,2036 g CO_2 ,
 0,0418 g H_2O und 0,0252 g Pt.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	43,20	—	43,11 %
H	3,60	—	3,63 „
Pt	19,52	19,49	19,69 „

Die Formel für das Pt-Salz des Stilbazols verlangt $C = 44,82$, $H = 3,34$, $Pt = 20,24\%$.

Goldsalz, $C_{18}H_{17}NO_3.HAuCl_4$, braune amorphe Fällung, nicht krystallinisch zu erhalten. Das im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknete Salz verlor bei 105° 4,63% an Gewicht.

0,1234 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0382 g Au.

Berechnet für Au-Salz		Gefunden:
des Stilbazols:	des Alkins:	
Au 31,95	30,96	31,06 %

Kondensation von γ -Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden.

Das nach der Vorschrift von M. Conrad und L. Limpach (l. c.) bereitete γ -Methoxychinaldin wurde auf seine Kondensationsfähigkeit mit Benz-, Salicyl-, m-Methoxybenz-, Anisaldehyd, Protocatechualdehyd und Vanillin geprüft. Beim Protocatechualdehyd konnte infolge einer tiefer greifenden Zersetzung ein brauchbares Reaktionsprodukt nicht gefaßt werden. Beim Vanillin gelang es durch Anwendung des oben angedeuteten Apparates im luftverdünnten Raume wenigstens zu einem Reaktionsprodukte zu gelangen, das ein krystallisiertes Chlorhydrat liefert, an sich selbst aber zu weiterer Untersuchung

nicht einlud. Ohne Anwendung des Vakuums ließ sich zwar mit Vanillin im Rohr mit Chlorzink bei 190—200° eine Umsetzung erreichen, doch gelang unter diesen Umständen weder die Darstellung einer krystallinischen Base noch eines krystallinischen Salzes.

Benzyliden- γ -methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$, Benzaldehyd und γ -Methoxychinaldin wurden mit etwas Chlorzink 28 Stunden im Rohr im Ölbade auf 180° erhitzt und der nach dem Erkalten erhärtete Rohrinhalt mit alkoholischer Salzsäure in Lösung gebracht. Das beim Abkühlen abgeschiedene noch zinkhaltige Chlorhydrat gab bei der Digestion mit wäßrigem Ammoniak die freie, fast weiße Base, die aus Alkohol, in dem sie leicht löslich, in verästelten Nadelchen erhalten wird. Letztere gehen beim Trocknen in gerade derbe, meist kreuzweise gelagerte Prismen vom Schmp. 297° über.

0,0996 g gaben 0,3021 g CO_2 und 0,0526 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,72	82,72 %
H	5,79	5,86 „

Das mittels alkoholischer Salzsäure erhaltene Chlorhydrat bildet lange dünne blaßgelbe Nadelchen.

o-Oxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH})$. Dieses Stilbazol und nicht, wie zu erwarten war, das Alkin, entstand, als γ -Methoxychinaldin und Salicylaldehyd ohne Chlorzink 9 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt wurden. Nach vollendeter Umsetzung bildete das Reaktionsprodukt eine glasige Masse, die nach dem Zerreiben ein dunkelockergelbes Pulver liefert. Nicht in Reaktion getretenes Methoxychinaldin wurde durch längeres Auskochen mit konzentrierter Salzsäure, anhaftender Salicylaldehyd durch Ätherextraktion entfernt. Als Phenolderivat ist die Base in alkoholischer Natronlauge löslich und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abscheidbar. Die so entstehende Fällung ist so äußerst fein verteilt, daß sie nur durch wiederholtes Digestieren mit Wasser von anhaftendem Alkalisalz sich befreien läßt. Noch besser gelang die Beseitigung der anorganischen Beimengung, wenn man die durch Aufstreichen auf eine Ton-

platte getrocknete Fällung mit Wasser verreibt, mit Eisessig auskocht und dann von neuem trocknet. Salze mit Mineralsäuren zu bereiten, gelang nicht, ein Versuch, mit Methylsulfat einen Methyläther zu erhalten, führte zu einem amorphen schleimigen Produkte. Daß es sich um ein Stilbazol und nicht um ein Alkin handelt, lehrt die Analyse.

0,1648 g gaben 0,4702 g CO₂ und 0,0860 g H₂O.

	Berechnet auf		Gefunden:
	Alkin:	Stilbazol:	
C	73,18	77,94	77,82 %
H	5,81	5,45	5,79 „

p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, (OCH₃)
C₉H₅N(CH:CHC₆H₄OCH₃), entsteht, wenn man Anisaldehyd, γ-Methoxychinolin und etwas Chlorzink 9 Stunden im Rohr auf 180° im Ölbad erhitzt. Der schließlich eine halbfeste braungelbe Masse bildende Rohrihalt wird mit alkoholischer Salzsäure unter Zugabe von viel Alkohol durch längeres Erhitzen gelöst, das aus dieser Lösung in gelben feinen Nadelchen abgeschiedene noch zinkhaltige Chlorhydrat mit wäßrigem Ammoniak längere Zeit digeriert und die so erhaltene gelblichweiße Base gesammelt. Die Base aus Alkohol, in dem sie löslich ist, zu krystallisieren, gelang nicht, da die alkoholische Lösung keinerlei Neigung zum Krystallisieren zeigte, sondern beim Stehen sich trübte und eine perlmutterglänzende ölige Emulsion abschied, die auf Zusatz von wäßriger konzentrierter Salzsäure verschwand, indem die hierbei entstehende klare Lösung eine rötliche Färbung annahm. Durch Abdunsten eines Teiles des Alkohols gelang es, das Chlorhydrat in zinkfreier Form wieder zu erhalten. Die hieraus durch Ammoniakdigestion gewonnene Base bildete ein gelblichweißes amorphes Pulver.

I. 0,1144 g gaben 0,3279 g CO₂ und 0,0619 g H₂O.

II. 0,1204 g „ 5,25 ccm N bei 22° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	78,31	78,17	— %
H	5,88	6,01	— „
N	4,81	—	5,04 „

Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}NO_2 \cdot HCl$, dieses Salz war im Gegensatz zur Base krystallinisch und bildet gelbe Nadelchen, die bei 120° sinterten und bei 165° schmolzen.

0,1298 g gaben 0,0566 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,82	10,79 %

Jodmethylat, $C_{19}H_{17}NO_2 \cdot CH_3J$, wird durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in der Druckflasche bei Wasserbadtemperatur erhalten. Die Base löst sich beim Erwärmen und aus der gelbgrünen Lösung scheiden sich nach dem Erkalten lange gelbe, zu Drusen angeordnete Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert, feine kurze Nadelchen liefern, die bei 168° unter starkem Schäumen schmelzen; nach dem Schmelzen aber den neuen Schmp. 140° zeigen, vielleicht handelt es sich hierbei um eine Chinaldonumlagerung, was vorderhand wegen unzureichender Materialmengen nicht sich aufklären ließ. In Wasser ist das Jodmethylat schwer löslich.

0,1204 g des bei 105° getrockneten Produktes gaben 0,0639 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,31	28,7 %

m-Methoxybenzyliden- γ -methoxychinaldin, $(OCH_3)_2C_6H_4N(CH:CHC_6H_4OCH_3)_2$. m-Methoxybenzaldehyd, der durch Methylieren des m-Oxybenzaldehydes mit Methylsulfat in NaOH-Lösung bereitet und durch Wasserdampfdestillation abgeblasen war, gab mit γ -Methoxychinaldin beim 1—2stündigen Erhitzen im oben erwähnten Vakuumapparate auf 145 bis 155° eine Flüssigkeit, die allmählich dickölig und nach dem Erkalten fest und braun wurde. Löst man den Rohrinhalt in Alkohol, so gibt Zusatz von Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat, das aus verdünnter Salzsäure in hellcitronengelben Nadelchen gewonnen wird. Digestion mit wäßrigem Ammoniak bei Wasserbadwärme liefert die gelblichweiße zusammenschmelzende Base, die aus Alkohol in schön ausgebildeten hellgelben Blättchen erhalten wurde. Wiewohl die Base aus wenig Alkohol prächtig glänzende, regelmäßig ausgebildete Krystalle ergibt, gelingt deren Reinigung vom Zink sehr schwer. Daß es sich um beigemengtes Zinkoxy-

chlorid oder Chlorzink handeln muß, lehrten die Analysen des gut krystallisierenden Chlorhydrates, die viel zu hohe Chlorwerte ergaben. Die Analyse der freien Base gab viel zu niedere C-Werte, obwohl sie sehr einheitlich aussah. Es wurde schließlich die Base in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, das Zink mit H_2S gefällt, im Filtrat vom ZnS das Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben, die Base von neuem mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol krystallisiert. Der Schmelzpunkt, der vor der Entzinkung 133° betrug, hatte sich durch diese Reinigung auf $134,5^\circ$ erhöht, doch lieferte die Analyse noch keine einwandfreien Werte, lehrt aber, daß die vermutete Verbindung vorliegt. Die Reinigungsversuche werden fortgesetzt.

3-Methoxy-4-oxybenzyliden- γ -oxychinaldin, $(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3))$. Als Vanillin und γ -Methoxychinaldin im Rohr mit angeschlossenem Barometerrohr unter Anwendung von etwas Chlorzink etwa 1 Stunde im Ölbad auf 145° erhitzt wurde, entstand ein in Alkohol lösliches intensiv rot gefärbtes Reaktionsprodukt, dessen alkoholische Lösung mit konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat in ocker-gelben Nadelchen lieferte. Dieses wurde in viel kaltem Wasser unter geringem Salzsäurezusatz gelöst, die Lösung mit Äther zur Beseitigung von nicht in Reaktion getretenem Vanillin ausgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade eingeeengt. Das hierbei erhaltene Chlorhydrat bildet eigelbe zarte Nadelchen, die 3 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 105° verlieren, dem Salz hierbei eine rotgelbe Färbung erteilend. Durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak entstand eine dunkle, fast schwarze Base, von deren Isolierung abgesehen wurde, die aber mit HCl sofort wieder das gelbe Salz ergab, das zur Analyse diente. Chlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$.

I. 0,1020 g verloren bei 105° 0,0139 g.

II. 0,0947 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0394 g AgCl .

	Berechnet auf	Gefunden:
3 H_2O	13,58	13,6 %
Cl (auf H_2O -freies Salz)	10,32	10,29 „

Weitere Versuche in dieser γ -Methoxychinaldinreihe, in der E. Späth mit Piperonal und Veratrumaldehyd zu den Dehydrobasen des Cusparins und Galipins gelangt ist, sind

seinerzeit nicht ausgeführt. Im Einverständnis mit E. Späth werden von uns die Versuche, welche die Synthese des Cuspareins betreffen, fortgesetzt, was voraussichtlich durch Reduktion der Basen, die mit Anisaldehyd bzw. m-Methoxybenzaldehyd und γ -Methoxychinaldin von uns erhalten worden sind, zu erreichen sein dürfte. Reduktionsversuche in der beschriebenen Reihe sind von uns bisher nicht ausgeführt worden, nur in der nachstehend beschriebenen Versuchsreihe ist einmal ein Reduktionsversuch mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff unternommen worden, der jedoch insofern uns nicht befriedigte, als nach Aufnahme des Wasserstoffs die Isolierung einer krystallisierten Base nicht gelungen ist. In der folgenden Versuchsreihe sind Kondensationen mit o-Methoxychinaldin noch beschrieben, die zwar zu Basen führten, die aber deswegen für die Aufklärung der Konstitution des Galipins belanglos geworden sind, nachdem E. Späth den Beweis erbracht, daß im genannten Alkaloide die OCH_3 -Gruppe nicht im Benzolkern sich befinden kann, was durch entsprechende, in der vorliegenden Arbeit aber nicht publizierte Versuche, die der eine von uns hat ausführen lassen, gleichfalls bestätigt wird.

Kondensationen des o-Methoxychinaldins mit aromatischen Aldehyden.

Das als Ausgangsmaterial dienende o-Methoxychinaldin wurde nach der Methode von O. Doebner und W. v. Miller¹⁾ erhalten. Mit aromatischen Aldehyden kann man sowohl Alkine als auch Stilbazole erhalten, die Alkinbildung tritt hier besonders leicht ein. Die Versuchsreihen erstreckten sich auf Benz-, Salicyl-, Anis-, Protocatechualdehyd, Piperonal und Vanillin. Auch hier beobachtet man amorphe Basen, erhält aber immer krystallisierte Salze oder Doppelsalze. Stilbazole entstehen mit und ohne Chlorzink, Alkine nur bei Weglassung des letzteren. Die Alkine haben durchweg einen basischen Charakter, der nur bei dem mit Salicylaldehyd gewonnenen Produkte durch die Phenolgruppe so stark geschwächt wird, daß eine Salzbildung nicht mehr möglich war.

¹⁾ Ber. 17, 1705 (1884).

Benzyliden-o-methoxychinaldin, $\text{o}-(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5)$, entstand, als Benzaldehyd und o-Methoxychinaldin unter Zusatz von etwas Chlorzink im Kölbchen mit Steigrohr 10 Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt wurden. Ausziehen der dunklen festen Masse mit Äther in der Kälte führte alles bis auf einen geringen Rückstand in Lösung. Durch Einleiten von HCl-Gas in die getrocknete ätherische Lösung schied sich das Chlorhydrat als rotbrauner amorpher Niederschlag ab. Aus konzentrierter Salzsäure krystallisiert dasselbe in gelben Blättchen, die zur Analyse dienen, da die mit Ammoniak gewonnene Base ein schmutzig gelbes amorphes Produkt bildete. Wie zu erwarten, handelt es sich um das Chlorhydrat eines Stilbazols.

0,1140 g gaben 0,0547 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,91	11,87 %

Benzyliden-o-methoxychinaldinalkin, $(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5)$, erhält man, wenn Benzaldehyd und o-Methoxychinaldin ohne jeden Zusatz 7—8 Stunden im Rohr im Ölbad auf $160-170^\circ$ erhitzt werden. Der Rohrinhalt war rotbraun, dickflüssig zäh und fadenziehend, löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure in der Wärme und gab ein krystallisiertes Chlorhydrat. Die hieraus durch Digestion mit Ammoniak gewonnene schwach gelblich gefärbte Base erhält man aus verdünntem Alkohol in zarten gelblichweißen Nadelchen vom Schmp. 103° .

0,1108 g gaben 0,3140 g CO_2 und 0,0688 g H_2O .

	Berechnet auf		Gefunden:
	Stilbazol:	Alkin:	
C	82,72	77,38	77,29 %
H	5,79	6,14	6,89 „

Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$, gelbe große Blättchen, die bei 105° ihre Salzsäure abgeben und sich zersetzen.

0,1298 g gaben 0,0587 g AgCl.

	Berechnet auf		Gefunden:
	Stilbazol:	Alkin:	
Cl	11,91	11,24	11,19 %

Platinsalz, $(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, die aus der Chlorhydratlösung mit Platinchlorid erhaltene schwer lösliche Fällung ist

zunächst amorph, wird aber beim längeren Digerieren auf dem Wasserbade krystallinisch. Leichter gelingt die Krystallisation mittels alkoholischer Salzsäure. Man erhält auf diese Weise das Salz in gelben kubischen Blättchen, die bei 105° keinen Gewichtsverlust zeigen, beim Verbrennen aber dekrepitieren.

0,1264 g gaben 0,0254 g Pt.

Berechnet auf			
	Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
Pt	20,94	20,16	20,09 % .

Goldsalz, $C_{18}H_{17}NO_2 \cdot HAuCl_4$, zunächst amorph erhalten und aus alkoholischer Salzsäure in feinen goldgelben Nadelchen sich abscheidend, verliert bei 105° 7,3% seines Gewichtes, was $2\frac{1}{2}-3H_2O$ entspräche.

0,1231 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0392 g Au.

Berechnet auf:			
	Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
Au	32,80	31,85	31,84 % .

o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldin, $(OCH_3)_2C_9H_6N$ ($CH:CHC_6H_4OH$). Zu diesem Stilbazol gelangten wir, als Salicylaldehyd und o-Methoxychinaldin ohne Chlorzink im Rohr 3 Stunden auf 150° im Luftbade erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt war dunkelrot, zäh, fadenziehend, es wurde nicht in Reaktion getretener Salicylaldehyd aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Suspension mit Wasserdampf abgeblasen. Hierbei ging das Reaktionsprodukt bis auf einen kleinen Rest in Lösung. Letztere schied beim Erkalten ein amorphes Produkt ab, das mit Ammoniak digeriert, die freie Base als gelblichen amorphen Körper ergab. Durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Überchlorsäure gelang die Darstellung eines krystallinischen Perchlorates.

Perchlorat, $C_{18}H_{15}NO_2 \cdot HClO_4$, kleine goldgelbe Nadelchen, die wiederholt aus Wasser umkrystallisiert wurden.

0,0383 g gaben 0,0145 g AgCl.

Berechnet auf			
	Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
Cl	9,39	8,96	9,36 % .

Es ist möglich, daß ein Gemenge in dem Reaktionsprodukte von Alkin und Stilbazol vorgelegen hat und daß das Perchlorat der einen Base schwerer löslich als das der anderen.

Bei dem anschließend beschriebenen Versuche gelang die Bereitung eines Perchlorates aus dem Alkin nicht.

o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin,
 $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$. Dieses Alkin resultierte, als Salicylaldehyd und o-Methoxychinaldin 9 Stunden im Rohr auf $160-170^\circ$ im Ölbade erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt war nach dem Erkalten glasartig, spröde und bildete nach dem Zerreiben ein fleischfarbendes Pulver. Weder Alkin noch Salze konnten krystallisiert erhalten werden; auch dann nicht, wenn die Erhitzungszeit bei Darstellung des Reaktionsproduktes herabgesetzt wurde. Jedoch gelang die Bereitung einer krystallisierten Diacetylverbindung.

Diacetylderivat, $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3)$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das rohe Alkin durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gelöst, die Lösung nach längerem Stehen in viel Wasser gegossen, das hierbei sich abscheidende rote Öl wiederholt mit Wasser verrieben und die fest gewordene Masse schließlich aus Eisessig und Wasser in zarten gelblichweißen Nadelchen erhalten, die bei 110° schmolzen.

0,1647 g gaben 0,4204 g CO_2 und 0,0830 g H_2O .

	Berechnet auf			Gefunden:
	Monoacetyl- stilbazol:	Mono- Alkin:	Di-acetyl-	
C	75,20	71,18	69,62	69,62 %
H	5,87	5,68	5,58	5,60 „

p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldin,
 $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$, entstand, als Anisaldehyd und o-Methoxychinaldin mit etwas Chlorzink 12 Stunden im Kölbchen mit Steigrohr im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Das feste Reaktionsprodukt läßt sich durch längeres Erhitzen mit reichlich viel konzentrierter Salzsäure in Lösung bringen, diese Lösung scheidet beim Erkalten orangefarbige stumpfe, fächerartig angeordnete Nadeln des Chlorhydrats ab, das zur Darstellung des Platinsalzes diente.

Platinsalz, $(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, orangefarbige Nadelchen, aus heißer Salzsäure.

- I. 0,1138 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0224 g Pt.
 II. 0,1810 g „ „ „ 0,0356 g Pt.

	Berechnet auf		Gefunden:	
	Stilbazol:	Alkin:	I.	II.
Pt	19,67	18,98	19,68	19,67 %.

Bei Wiederholung des Versuches wurden die Komponenten mit Chlorzink auf 160—170° erhitzt, der Rohrinhalt zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem o-Methoxychinaldin wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Der Rückstand wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst, die mit Ammoniak gefällte Base in Eisessiglösung mit Überchlorsäure in ein krystallisiertes Perchlorat (nachdem es von schmierigen Nebenprodukten mechanisch getrennt war) verwandelt und das Stilbazol mit Ammoniak aus dem Filtrat vom Perchlorat gefällt. Es konnte auf diese Weise nur als gelbbraunes amorphes Produkt erhalten werden und diente nach dem Auswaschen und Trocknen direkt zur Analyse.

0,1266 g gaben 0,3640 g CO₂ und 0,0768 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,41 %
H	5,88	5,95 „

Das Perchlorat, von dem im vorgenannten die Rede war, gab 8,44% Chlor, ein Zeichen, daß es entweder nicht genügend rein oder das Perchlorat eines Alkins ist, da ein Stilbazolperchlorat 9,05% Chlor verlangt.

p - Methoxybenzyliden - o - methoxychinaldinalkin, (OCH₃)C₆H₅N·CH₂·CH(OH)C₆H₄OCH₃, wurde beim 14 stündigen Erhitzen von Anisaldehyd und o-Methoxychinaldin ohne Chlorzink im kurzen Rohr im Ölbad auf 160—170° erhalten. Das dickflüssige grünlich schimmernde Reaktionsprodukt gab mit konzentrierter Salzsäure sofort ein gelbes krystallinisches Chlorhydrat, das beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure leicht sich löst und beim Erkalten in goldgelben langen Nadeln sich ausscheidet. Digestion desselben mit wäßrigem Ammoniak gibt das freie Alkin als schmutzig weißes Produkt, dessen Reinigung Schwierigkeiten bot, so daß zur Analyse die Salze dienten. Das Alkin ist eine klebrige Masse, sobald man es aus dem Chlorhydrat bereitet, erhärtet aber beim Stehen und zeigt dann den Schmp. 112°.

Chlorhydrat, C₁₉H₁₉NO₃·HCl, bildet lange goldgelbe Nadeln.

0,1130 g gaben 0,0470 g AgCl.

	Berechnet auf		Gefunden:
	Stilbazol:	Alkin:	
Cl	10,83	10,26	10,29 %.

Platinsalz, $(C_{19}H_{19}NO_3)_2H_2PtCl_6$, aus alkoholischer Salzsäure in gelben Prismen mit abgeschrägten Enden erhalten.

I. 0,1157 g gaben 0,0219 g Pt.

II. 0,1003 g „ 0,2710 g CO_2 u. 0,0562 g H_2O u. 0,0190 g Pt.

	Berechnet auf		Gefunden:	
	Stilbazol:	Alkin:	I.	II.
C	78,31	73,75	—	73,69 %
H	5,88	6,19	—	6,22 „
Pt	19,67	18,98	18,93	18,94 „

Goldsalz, $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HAuCl_4$, wird auf Zusatz von Goldchlorid zur Chlorhydratlösung sofort in bräunlichen kleinen, zu Drusen angeordneten Krystallen erhalten, kann aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert werden. Scheint $2\frac{1}{2} H_2O$ zu enthalten.

I. 0,1176 g verloren bei 105° 0,0075 g.

II. 0,1101 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0334 g Au.

	Berechnet auf:	Gefunden:	
		I.	II.
$2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O	6,48	6,37	— %
Au (im H_2O -freien Salz)	30,38	—	30,33 „

3,4-Dioxybenzyliden-o-methoxychinaldin, $(OCH_3)_2C_6H_3N(CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2)$. Aus Protocatechualdehyd und o-Methoxychinaldin gelang es, durch 4 stündiges Erhitzen im Kölbchen mit Steigrohr im Paraffinbade auf $160-170^\circ$ ein allerdings sehr dunkel gefärbtes Reaktionsprodukt zu erhalten, dessen alkoholische Lösung mit Überchlorsäure einen braunen amorphen Niederschlag gab. Durch Zusatz von Eisessig in der Wärme gelöst, schied sich das Perchlorat beim Erkalten krystallinisch ab. Die freie Base konnte nur als braunes amorphes Pulver erhalten werden.

Perchlorat, $C_{18}H_{15}NO_3 \cdot HClO_4$, braune flache Kryställchen mit abgerundeten Ecken, in denen das Salz eines Stilbazols vorliegt.

0,0990 g gaben 0,0360 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,00	8,99 %.

3-Methoxy-4-oxybenzyliden-o-methoxychinaldin, $(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH}))$, entsteht, wenn Vanillin und o-Methoxychinaldin ohne Chlorzink im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbad 12 Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt werden. Das Reaktionsprodukt bildet nach dem Erkalten eine feste dunkelrote Masse, die in Äther unlöslich, in Alkohol hingegen leicht löslich ist. Weder Base noch Chlorhydrat und Platinsalz konnten krystallinisch erhalten werden, wohl aber ein Perchlorat und Sulfat, deren Analysen für ein Stilbazol zu sprechen scheinen.

Perchlorat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3.\text{HClO}_4$, fällt auf Zusatz von Überchlorsäure zur alkoholischen Lösung der Base erst als rotbraune amorphe Fällung aus, die beim Erwärmen mit viel Eisessig in Lösung geht und aus der filtrierten Lösung das Salz beim Erkalten in roten, sehr zarten Nadelchen abscheidet.

0,1124 g gaben 0,0396 g AgCl.

Berechnet auf			
	Alkin:	Stilbazol:	Gefunden:
Cl	8,33	8,70	8,71 %.

Sulfat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3.\text{H}_2\text{SO}_4$. Zu diesem sauren Sulfat gelangt man, wenn man die mit Ammoniak gefällte Base in verdünnter Schwefelsäure unter Alkoholzusatz in der Wärme löst. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Salz dann in gelben, büschelförmig angeordneten Nadelchen ab.

0,0471 g gaben 0,0273 g BaSO_4 .

Berechnet auf			
	Alkin:	Stilbazol:	Gefunden:
S	7,56	7,91	7,96 %.

Ein Versuch, o-Methoxychinaldin mit Piperonal umzusetzen, ist gleichfalls unternommen. Das Erhitzen geschah in Gegenwart von Chlorzink im mit evakuierten Barometerrohr verbundenen Rohre bei 135° im Ölbad ($1\frac{1}{2}$ Stunde). Der nach dem Erkalten gepulverte rehbraune Rohrinhalt, mit verdünnter Salzsäure gelöst, gab ein orangefarbenes Chlorhydrat, das aus Salzsäure krystallinisch erhalten werden konnte. Mit diesem Salze wurde eine Reduktion in der Weise versucht, daß es in Eisessig gelöst mit Palladiumtierkohle in eine Liebig'sche Ente mittels Wasser gespült wurde und dann mehrere Tage mit

Wasserstoff unter andauerndem Schütteln in Berührung blieb. Eine Entfärbung war entschieden zu konstatieren, doch konnte weder eine krystallisierte Base, noch ein krystallisiertes Chlorhydrat bisher erhalten werden. Bei einem zweiten Reduktionsversuche wurde die aus dem Chlorhydrate mit Ammoniak frei gemachte Base in Essigsäure gelöst und die Lösung dann in einer Schüttelente in Gegenwart von Palladiumtierkohle mehrere Tage mit Wasserstoff, der unter Überdruck stand, geschüttelt: Die Tierkohle war mit Palladiumchlorür geschüttelt, dann die Salzsäure ausgewaschen, in der Ente mit Wasserstoff gesättigt und dann erst mit der Basenlösung zusammengebracht. Aber auch hier, wo Salzsäure durch Auswaschen beseitigt war, ließ sich kein besseres Resultat feststellen.

Auch andere Reduktionsmittel, wie Zink bzw. Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung, sind versucht worden, doch ist bei diesen Versuchen auffallend, daß es selbst nach mehrtägiger Einwirkung nicht gelang, die anfangs stark gefärbten Lösungen zu entfärben. Weitere Reduktionsversuche sollen mit denjenigen in dieser Arbeit beschriebenen Kondensationsprodukten noch ausgeführt werden, bei denen die Möglichkeit besteht, daß sie zu einem Angosturaalkaloide führen können, z. B. den mit Anis- oder m-Methoxybenzaldehyd und γ -Methoxychinaldin erhaltenen Verbindungen, die möglicherweise bei der Reduktion das in seiner Konstitution bisher noch nicht aufgeklärte Cusparein liefern könnten.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der
Universität Marburg.

Über Bildung und spektrochemisches Verhalten
hydrierter Naphthalinderivate.

Von

K. v. Auwers und K. Möller.

(Eingegangen am 7. November 1924.)

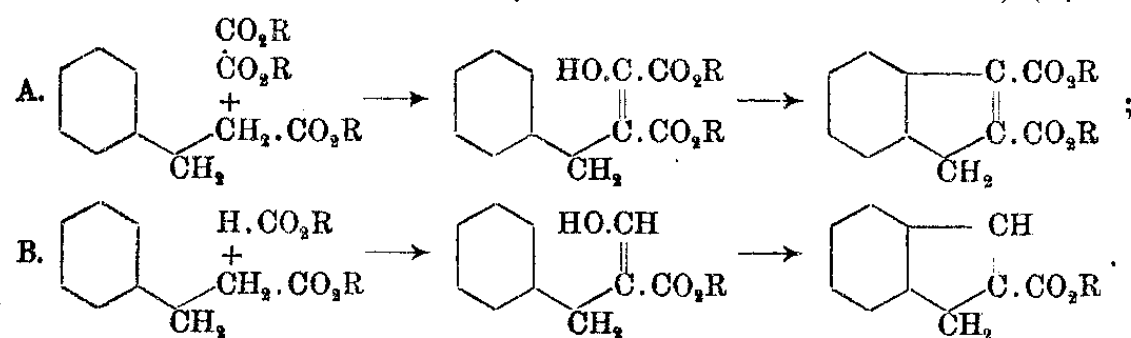
Zur Vervollständigung der Arbeiten des einen von uns über die Spektrochemie ungesättigter cyclischer Verbindungen war es erwünscht, gewisse hydrierte Naphthalinderivate optisch zu untersuchen. Gleichzeitig sollte die Konstitution der verschiedenen Dihydro-naphthoesäuren auf spektrochemischem Wege festgestellt werden. Wir berichten im folgenden zunächst über die synthetischen Versuche und darauf über die spektrochemischen Beobachtungen.

I. Synthesen hydrierter Naphthalinderivate.

Hydrierte Verbindungen der Naphthalinreihe wurden bisher meist durch Anlagerung von Wasserstoff an die entsprechenden echten Naphthalinderivate gewonnen. Wo die Ausgangsmaterialien leicht zugänglich sind und die Hydrierung glatt verläuft, ist dieser Weg empfehlenswert, aber jene beiden Bedingungen sind in vielen Fällen nicht erfüllt. Man hat daher in neuerer Zeit hydrierte Naphthalinderivate nicht selten aus passenden Abkömmlingen des Benzols durch Ringschluß dargestellt, ein Verfahren, das früher nur vereinzelt angewendet worden ist. Namentlich Säuren vom Schema $R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, wo R einen aromatischen Rest bedeutet, hat man in größerer Zahl entweder direkt mit Hilfe von Schwefelsäure oder über ihre Chloride mit Aluminiumchlorid in Keto-tetra-

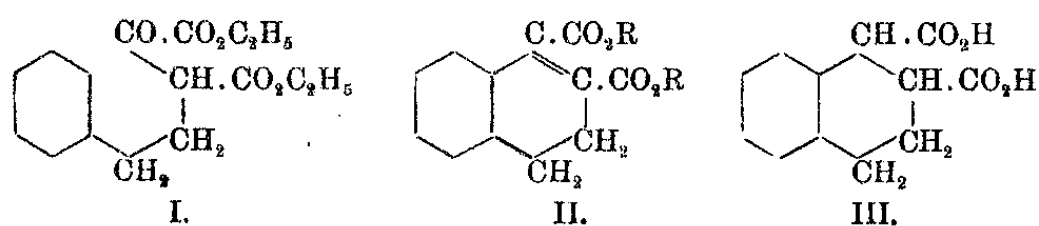
hydronaphthaline und diese dann weiter in andere Verbindungen übergeführt.¹⁾

Um im besonderen zu zweifach hydrierten Naphthalinderivaten zu gelangen, schien uns ein Weg geeignet, der sich für die Herstellung von Abkömmlingen des Indens bewährt hat. Bougault²⁾ konnte nämlich das Kondensationsprodukt von Hydrozimtsäureester und Oxalester durch konzentrierte Schwefelsäure in den Inden- α,β -dicarbonsäureester verwandeln (A), und ähnlich entstand aus dem α -Oxymethylen-hydrozimtsäureester der Inden- β -monocarbonsäureester³⁾ (B):



Zunächst haben wir diese Reaktionen auf das nächste Homologe des Hydrozimtsäureesters, den γ -Phenyl-buttersäureester, übertragen.

Die Kondensation dieses Esters mit Oxalester verlief bei Anwendung von Kaliumäthylat glatt. Der entstandene α -Oxalyl- γ -phenyl-buttersäureäthylester (I) ist seinen spektrochemischen Konstanten nach im wesentlichen ein Keton, während die Stammsubstanz, der Oxalessigester, bekannt-



lich zu etwa 80% enolisiert ist.⁴⁾ Ob der aus dem optischen Verhalten gezogene Schluß richtig ist, wäre noch mit Hilfe

¹⁾ Krollpfeiffer u. Schäfer, Ber. 56, 620 (1923); F. Mayer u. Stamm, Ber. 56, 1424 (1923).

²⁾ Compt. rend. 159, 745 (1915).

³⁾ Auwers, Ann. Chem. 415, 166 (1918).

⁴⁾ K. H. Meyer, Ber. 45, 2860 (1912).

der Bromtitration zu prüfen; an sich ist der Unterschied zwischen den beiden Oxalylverbindungen nicht auffallend, denn durch Alkylierung wird regelmäßig der Enolgehalt der Stammsubstanzen herabgedrückt. Daß hierbei ein 100prozent. Enol zu einem ziemlich reinen Keton werden kann, zeigt besonders deutlich das Beispiel des Benzoylaceton und seines Methyl-derivates.¹⁾

Der Oxalyl-phenylbuttersäureester zeigt jedoch in seinem chemischen Verhalten auch alle Eigenschaften eines Enols; besonders erwähnt sei in dieser Beziehung, daß er bei der Destillation, auch im Vakuum, rasch Kohlenoxyd abspaltet und dabei schließlich quantitativ in den β -Phenyl-äthyl-malonsäurediäthylester übergeht.²⁾

Als eine Enolreaktion ist es auch anzusehen, daß der Ester durch konzentrierte Schwefelsäure glatt den gewünschten Ringschluß erleidet. Arbeitet man bei -15° , so entsteht der Diäthylester der 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (II); bei 0° erhält man ein Gemisch dieses Esters mit dem Anhydrid der Säure und bei Zimmertemperatur dieses allein. Die Ausbeuten sind in allen Fällen so gut wie quantitativ. Auch zwischen 40° und 50° verläuft die Reaktion noch glatt; bei noch höherer Temperatur ($60-80^{\circ}$) findet daneben Sulfurierung statt.

Durch partielle Verseifung mit Alkali läßt sich aus dem Diäthylester ein saurer Monoäthylester gewinnen, der nach der V. Meyerschen Esterregel die Carboxäthylgruppe in α -Stellung enthalten wird. Aus dem Anhydrid entsteht durch Anlagerung von Alkohol anscheinend ein Gemisch von α - und β -Ester, jedoch konnte die β -Verbindung nicht rein erhalten werden.

Überschüssiges Alkali verseift die verschiedenen Ester zur Dicarbonsäure; eine Abspaltung der α -ständigen Carboxylgruppe, wie bei der Verseifung des Inden-dicarbonsäureesters, findet nicht statt. Die Säure ist ausgezeichnet durch ihre Neigung zur Anhydridbildung: durch kochendes Wasser, ja,

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 426, 204 (1922).

²⁾ Vgl. Auwers u. Auffenberg, Ber. 51, 1088 (1918).

selbst durch längeres Erwärmen ihrer wäßrigen Lösung auf 50—60° wird sie in ihr Anhydrid verwandelt.

Bemerkenswert ist, daß Kaliumpermanganat in der Kälte den Ester gar nicht, die Säure langsam und das Anhydrid sofort angreift.

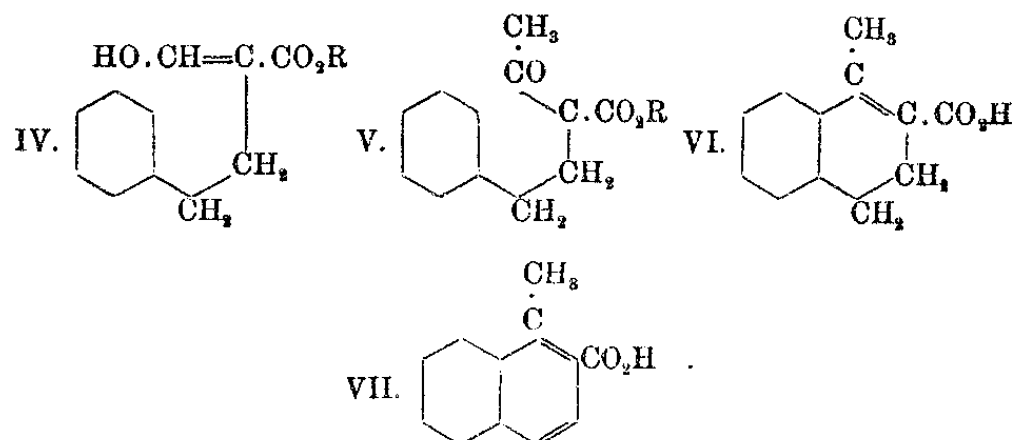
Wie schon aus der Indifferenz der Säure gegen konzentrierte Schwefelsäure bei mäßig erhöhter Temperatur hervorgeht, hält sie ihre beiden überschüssigen Wasserstoffatome recht fest gebunden. Auch durch stundenlanges Erhitzen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung läßt sie sich nicht oxydieren. Ebenso bleibt das Anhydrid unverändert, wenn man es in Eisessig mit Brom erwärmt. Erst als man ein solches Gemisch längere Zeit im Rohr auf 100° erhitzte, entstand das Anhydrid der Naphthalin-1,2-dicarbonsäure. Die Eigenschaften dieser bereits bekannten Verbindung und der zugehörigen Säure wurden im wesentlichen den Literaturangaben entsprechend gefunden.

Die Reduktion der Dihydrosäure zur 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (III) läßt sich leicht mit Natriumamalgam bewirken. Erhitzt man die Säure an der Luft über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Wasser ab, zersetzt sich aber gleichzeitig in anderer Weise. Rein erhält man dagegen das Anhydrid, wenn man das Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck vornimmt. Das gleiche Anhydrid entsteht auch, wenn man die Säure mit Acetylchlorid erwärmt. Aus dem Anhydrid erhält man die Säure zurück; sie stellt demnach die *cis*-Konfiguration dar. Versuche, durch Erhitzen der Säure mit Salzsäure auf hohe Temperatur ein Isomeres darzustellen, schlugen fehl, da sich die Substanz gänzlich zersetzte.

Mit Ameisensäureestern kondensiert sich der γ -Phenylbuttersäureester weit schwieriger als mit Oxalester. Drahtförmiges metallisches Natrium wirkte zwar auf eine ätherische Lösung von Ameisensäureäthylester und Phenylbuttersäureester ein, doch war die Ausbeute an dem gewünschten Kondensationsprodukt sehr gering, da der größte Teil des Gemisches verharzte. Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung versagte völlig, denn man erhielt die angewandten Ester fast quantitativ zurück. Natriumamid lieferte ein Säureamid.

Leidlichen Erfolg hatte man endlich, als man Phenylbuttersäureester und Ameisensäureamylester mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung kondensierte; die Ausbeute ließ freilich auch bei dieser Arbeitsweise sehr zu wünschen übrig.

Dagegen ließ sich der so erhaltene α -Oxymethylen- γ -phenyl-buttersäureäthylester (IV) durch konzentrierte Schwefelsäure ebenso glatt in eine Dihydro-naphthoesäure verwandeln, wie das Oxalylderivat in die entsprechende Dicarbonsäure. Auf die genannte Säure wird im zweiten Abschnitt näher eingegangen werden.

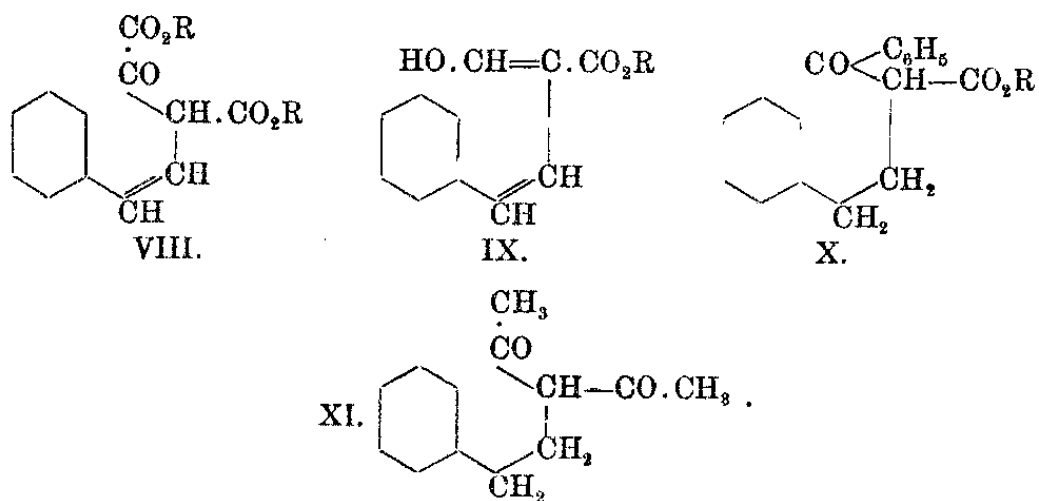


Ein Homologes des eben erwähnten Oxymethylanderivates ist der β -Phenyläthyl-acetessigsäureäthylester (V), den man leicht aus Natracetessigester und Phenyl-äthylbromid gewinnt. Auch diese Substanz ist ihrem spektrochemischen Verhalten nach ganz überwiegend Keton, reagiert aber mit konzentrierter Schwefelsäure als Enol, indem sie unter Wasseraustritt glatt in die 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure (VI) übergeht. Da diese Säure ihren Wasserstoff viel leichter verliert als die oben besprochene, erhält man nur dann gute Ausbeuten an reiner Säure, wenn man bei tiefer Temperatur, etwa bei -15° oder -20° , arbeitet. Schon bei 0° bilden sich daneben größere Mengen der α -Methyl- β -naphthoesäure (VII), und bei noch höherer Temperatur ist sie das einzige Reaktionsprodukt. Beachtenswert ist, daß der Ester dieser Dihydrosäure selbst bei recht tiefen Temperaturen von der Schwefelsäure leicht verseift wird, während der Dihydro-naphthalin-dicarbonsäureester viel widerstandsfähiger ist.

Entsprechend ihrer größeren Empfindlichkeit wird die Dihydro-methyl-naphthoesäure von Brom schon bei Zimmertemperatur rasch zu dem echten Naphthalinderivat oxydiert. Ebenso leicht kann sie mit Natriumamalgam zur Tetrahydro-säure reduziert werden. Auch von dieser Substanz konnte keine raumisomere Form gewonnen werden, da sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf hohe Temperatur gleichfalls gänzlich zersetzt wurde.

Während in den bisher besprochenen Beispielen der Ring-schluß sich regelmäßig mit größter Leichtigkeit vollzog, blieb er in anderen Fällen, wo man ihn gleichfalls mit Sicherheit erwartet hatte, aus.

Dies war beispielsweise beim α -Oxalyl- β -benzal-propionsäureäthylester (VIII) der Fall. Dieser Körper entsteht durch Kondensation von „ γ -Phenyl-isocrotonsäureester“ und Oxalester unter dem Einfluß von Kaliumäthylat, und zwar verläuft die Reaktion viel lebhafter und glatter als die entsprechende mit γ -Phenyl-buttersäureester; die Doppelbindung erhöht also in bekannter Weise die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome in der Methylengruppe. Das Oxalylderivat war zunächst ein Öl, verwandelte sich aber beim Stehen zum Teil in schöne Krystalle, die in reinem Zustand die richtige prozentische Zusammensetzung besaßen; bei weiterem Stehen zer-



flossen sie wieder. Aus dem Verhalten sowohl des Ols wie der festen Substanz gegen Alkali, Eisenchlorid und Brom ging nicht klar hervor, wie das Verhältnis von Keton zu Enol in den einzelnen Produkten war, doch deuteten die Erscheinungen

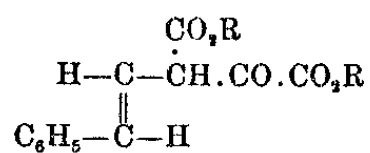
mehr darauf hin, daß die Verbindung wenig Neigung zur Enolbildung besitzt.

Möglicherweise hängt damit zusammen, daß die Umwandlung des Esters in die Naphthalin-1,2-dicarbonsäure nicht gelang. Ließ man die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde bei -10° oder 0° oder $+20^{\circ}$ stehen, so schieden sich beim Aufgießen auf Eis regelmäßig schmierige, gelbe Massen ab, die nur zum Teil alkalilöslich waren und auch durch längeres Kochen mit alkoholischem Alkali nicht wesentlich verändert wurden. Eine einheitliche krystallinische Verbindung konnte nicht herausgearbeitet werden.

Mehrfache Behandlung mit Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol ließ das Oxalylderivat unverändert.

Auch ein Versuch, aus dem Ester ein Säurechlorid zu gewinnen und dieses dann mit Aluminiumchlorid in ein Naphthalinderivat zu verwandeln, hatte keinen Erfolg.

Der Unterschied im Verhalten des Oxalyl-phenyl-buttersäureesters und des Oxalyl-benzal-propionsäureesters in der Frage des Ringschlusses ist nicht unverständlich. Denn die biegsame gesättigte Seitenkette der ersten Verbindung wird stets eine Lage zum Benzolkern einnehmen können, in der die Enolform Wasser abspalten kann. Die Doppelbindung im zweiten Körper läßt dagegen den Bestandteilen des Moleküls weniger Bewegungsfreiheit, und wenn man die wahrscheinliche Annahme macht, daß aus sterischen Gründen die mit Carboxylgruppen beladene Hälfte des Moleküls die trans-Stellung zum Phenyl



aufsucht und in ihr festgehalten wird, so versteht man, daß es unter den üblichen Bedingungen nicht zum Ringschluß kommt

Ganz ähnliches gilt für den α -Oxymethylen- β -benzal-propionsäureäthylester (IX). Die Kondensation des „Phenylisocrotonsäureesters“ mit Ameisensäureester in Gegenwart von Kaliumäthylat verläuft, wenn man nicht kühlt, mit großer Heftigkeit und ist nach wenigen Minuten beendet. Als Oxy-

methylderivat zeigt das Kondensationsprodukt das Verhalten eines Enols, aber trotzdem konnte es ebenfalls nicht in glatter Weise in die erwartete β -Naphthoesäure übergeführt werden. Unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen entstanden teils feste, teils harzige Produkte, die bald sauren, bald esterartigen Charakter besaßen, doch waren alle Reinigungsversuche vergeblich. Anscheinend besteht auch bei diesem Körper, vielleicht gleichfalls aus dem oben angedeuteten Grunde, wenig Neigung zum Ringschluß, und die Schwefelsäure wirkt vorzugsweise polymerisierend.

Da sich aus dem Phenyläthyl-acetessigester ohne Schwierigkeit eine hydrierte Methyl-naphthoesäure gewinnen läßt, schien es möglich, ausgehend von dem entsprechend gebauten α -[β -Phenyl-äthyl]-benzoylessigsäureäthylester (X) zur 3,4-Dihydro-1-phenyl-naphthalin-2-carbonsäure zu gelangen. Der leicht erhältliche Ester erwies sich jedoch sehr widerstandsfähig gegen konzentrierte Schwefelsäure, denn bei einer Reihe von Versuchen wurde er stets fast unverändert zurückgewonnen. Ob dies darauf beruht, daß die Ketoform des Esters anscheinend recht beständig ist, oder ob die Phenylgruppe durch ihre Raumerfüllung den Ringschluß erschwert, muß dahingestellt bleiben.

Die Struktur des Esters wurde dadurch bewiesen, daß er beim Kochen mit dünner Lauge in das 1,4-Diphenylbutanon-(1), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, überging, das durch sein Semicarbazon charakterisiert wurde. Die Säurespaltung trat unter den eingehaltenen Bedingungen kaum ein.

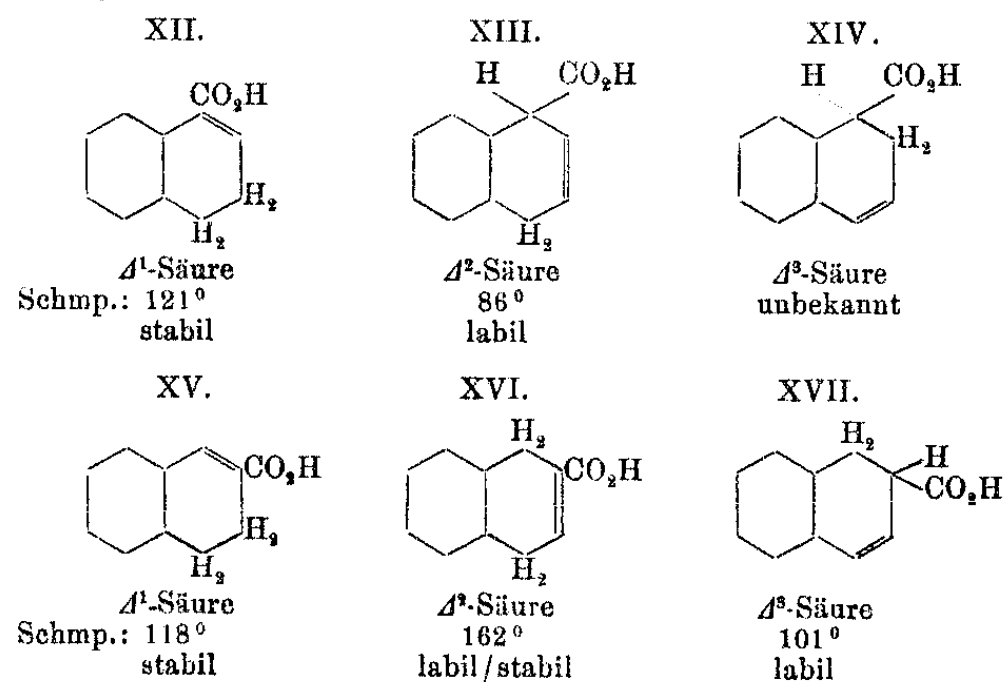
Endlich wurde noch versucht, statt eines Ketonsäureesters ein Diketon in ein Naphthalinderivat überzuführen. Zu diesem Zweck wurde aus Kalium-acetylaceton und Phenyläthylbromid das 3-[β -Phenyläthyl]-acetylaceton (XI) dargestellt, das seinen Reaktionen nach ein Gemisch von Keton und Enol war. Wider Erwarten versagte auch bei diesem Körper die Reaktion, denn selbst wenn man konzentrierte Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur auf ihn einwirken ließ, blieb er unverändert. Daß das Diketon als Enol reagieren kann, bewies die glatte Bildung eines Pyrazolderivates bei der Umsetzung mit Semicarbazid. Warum der Ersatz der Carboxäthylgruppe im

entsprechenden Acetessigesterderivat durch eine Acetylgruppe die Fähigkeit zum Ringschluß so tiefgreifend beeinflußt, vermögen wir vorläufig nicht befriedigend zu erklären.

Die Gesamtheit der im vorstehenden skizzierten Versuche läßt erkennen, daß das untersuchte Verfahren in einer Anzahl von Fällen hydrierte Naphthalinderivate, die auf anderen Wegen schwer zugänglich sind, in vortrefflicher Ausbeute liefert und vor allem dort praktische Bedeutung besitzt, wo die Ausgangsmaterialien leicht zugänglich sind. Allgemein anwendbar ist die Methode jedoch nicht; an der Hand der besprochenen Beispiele wird man jetzt einigermaßen voraussehen können, in welchen Fällen die Arbeitsweise Erfolg verspricht, und in welchen man nicht auf sie rechnen darf.

II. Konstitution und spektrochemisches Verhalten von Dihydro-naphthoesäuren.

Von der α - und β -Naphthoesäure sind theoretisch je drei strukturisomere Dihydrosäuren mit der Doppelbindung im carboxylhaltigen Ring denkbar:



Von den beiden bekannten Dihydro- α -säuren legte Baeyer¹⁾ dem Isomeren vom Schmp. 121° sowohl aus theo-

¹⁾ Ann. Chem. 266, 169 (1891).

retischen Gründen als auch auf Grund des Oxydationsverlaufs die Formel XII einer Δ^1 -Säure bei. Für das labile Isomere hielt er Formel XIII für wahrscheinlich, ohne sie bestimmt beweisen zu können. Andere Autoren lassen gleichfalls die Frage nach der Konstitution dieser Säure offen oder vertreten verschiedene Ansichten.¹⁾

Auch von den zweifach hydrierten β -Naphthoesäuren waren lange Zeit nur die bei 162° und 101° schmelzenden Isomeren bekannt. Für die letztere Verbindung machte Baeyer die Formel XVII wahrscheinlich, konnte jedoch nicht entscheiden, ob die Säure vom Schmp. 162° die Δ^1 - oder die Δ^2 -Säure ist.

Durch sorgfältige Untersuchungen, namentlich über die Dibromide der verschiedenen Säuren, haben Kamm und Mc Clugage, sowie Derick und Kamm²⁾ nachgewiesen, daß die vier altbekannten Dihydronaphthoesäuren den oben für sie angegebenen Formeln entsprechen; außerdem gelang es Derick und Kamm, das noch fehlende dritte Isomere der β -Reihe, die Säure vom Schmp. 118° , zu gewinnen und ihre Konstitution — Formel XV — zu beweisen. Bestätigt wird diese Auffassung durch die oben erwähnte Synthese dieser Säure aus dem α -Oxymethylen- γ -phenyl-buttersäureester (IV).

Vergleicht man die Strukturformeln der hier besprochenen sechs Dihydro-naphthoesäuren miteinander, so erkennt man, daß sie sich in ihrem spektrochemischen Verhalten charakteristisch unterscheiden müssen. Es schien daher angezeigt, den chemischen Konstitutionsbeweis durch eine optische Untersuchung nachzuprüfen und — voraussichtlich — zu sichern.

Von den drei α -Säuren sollte die noch unbekannte Δ^3 -Säure (XIV) die höchsten Exaltationen aufweisen, denn ihr Molekül enthält eine ungestörte „aktive“ Konjugation. Die Verbindung läßt sich ihrem Bau nach optisch dem Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$, vergleichen, für das $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +1,10$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = +45\%$ gefunden wurde. Ähnliche Werte sind daher auch für die Δ^3 - α -Säure zu erwarten.

Die Δ^1 -Säure (XII) besitzt auch eine „aktive“ Konjugation,

¹⁾ Literatur vgl. Kamm u. Mc Clugage, Am. Soc. 38, 419 (1916).

²⁾ Am. Soc. 38, 400 (1916).

jedoch eine gestörte. Indessen schafft der störende Substituent, das Carboxyl, eine neue Konjugation, es liegt also eine gekreuzte Konjugation vor. Die optische Wirkung einer gekreuzten Konjugation im Verhältnis zu einer ungestörten einfachen wechselt je nach der Art der Konjugation und der Natur des störenden Substituenten. Ist dieser eine Carboxyl- oder Carboxäthylgruppe, so pflegt er mehr nach der negativen Seite zu wirken; die spektrochemischen Exaltationen der Säure XII werden also vermutlich etwas niedriger sein als die des Isomeren XIV.

In der Δ^2 -Säure (XIII) fehlt jede aktive Konjugation; sie muß sich also wie ein gewöhnliches Benzolderivat, d. h. annähernd optisch normal verhalten.

In der Δ^1 - β -Säure (XV) bildet die Carboxylgruppe mit der anstoßenden Doppelbindung und einer Doppelbindung des Kerns eine „gehäufte“ Konjugation von der Art, wie sie z. B. in den α -Alkyl-zimtsäuren vorliegt. Für den α -Methyl-zimtsäureäthylester ist $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +1,66$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = +77\%$; ¹⁾ ähnlich hohe Exaltationen muß also auch der Ester jener Dihydronaphthoesäure besitzen.

In der Δ^2 -Säure (XVI) ist nur eine einfache Konjugation — zwischen der Carboxylgruppe und der isolierten Doppelbindung — vorhanden, die zudem gestört ist. Analogien bieten die Ester der α -Alkyl- Δ^1 -fettsäureester, für die im Mittel $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0,38$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = +17\%$ gefunden wurde. ²⁾ Die isomeren Säuren XV und XVI und ihre Derivate müssen sich also sehr stark in ihren optischen Konstanten unterscheiden.

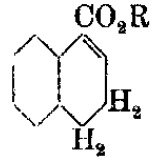
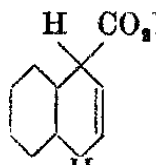
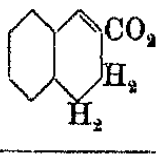
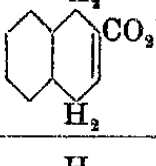
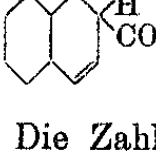
Die Δ^3 -Säure (XVII) endlich muß eine mittlere Stellung einnehmen, da sie, ebenso wie die entsprechende α -Säure, optisch mit dem Styrol zu vergleichen ist, dessen $E\Sigma$ -Werte bereits oben angegeben wurden.

Da, mit einer Ausnahme, die besprochenen Säuren über 100° schmelzen und daher mit der üblichen Apparatur nicht in homogenem Zustand optisch untersucht werden können, haben wir die Äthylester dieser Säuren, die sämtlich flüssig sind, als Untersuchungsmaterial benutzt. Im folgenden geben

¹⁾ Ann. Chem. 413, 255 (1916).

²⁾ Ann. Chem. 432, 91 (1923).

wir eine Übersicht über die wichtigsten Konstanten dieser Verbindungen.

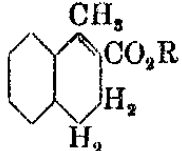
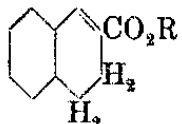
Nr.	Formel	Siedep. ₁₆	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
1		183°	1,102	1,559	+0,74	+0,79	+39%	+41%
2		164°	1,089	1,535	+0,07	+0,05	+5%	+5%
3		163°	1,093	1,578	+1,71	+1,85	+99%	+111%
4		167°	1,102	1,552	+0,43	+0,47	+25%	—
5		157°	1,085	1,551	+0,82	+0,87	+37%	+40%

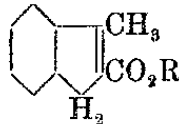
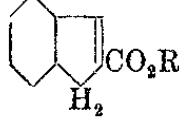
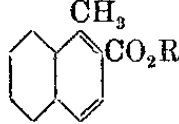
Die Zahlen der Tabelle bestätigen in vollem Maß die Erwartungen und damit die auf Grund der chemischen Untersuchungen aufgestellten Formeln. Tatsächlich übertrifft die Δ^1 - β -Säure (Nr. 3) dank ihrer gehäuften Konjugation die übrigen Isomeren in ihren Exaltationen bei weitem, während die konjugationsfreie Δ^2 - α -Säure (Nr. 2) das andere Extrem bildet. Die beiden dem Styrol verwandten Verbindungen: die Δ^1 - α -Säure (Nr. 1) und die Δ^3 - β -Säure (Nr. 5) sind nicht nur diesem, sondern auch unter sich optisch recht ähnlich, die gekreuzte Konjugation mit der Carboxäthylgruppe unterscheidet sich in ihrer spektrochemischen Wirkung also in diesem Fall nur wenig von der einfachen Konjugation. Auch die Δ^2 - β -Säure (Nr. 4) zeigt genau das ihrer Struktur entsprechende optische Verhalten.

Sobald über die Stellung der Carboxylgruppe in einer dieser oder ähnlicher Säuren kein Zweifel besteht, kann daher die Struktur der Verbindung aus den $E\Sigma$ -Werten ihrer Ester unzweideutig bestimmt werden. Die Dihydronaphthoesäuren bieten ein neues lehrreiches Beispiel dafür, daß unter günstigen Umständen langwierige chemische Untersuchungen durch leicht auszuführende physiko-chemische Bestimmungen vollwertig ersetzt werden können. Zum mindesten sollte man nicht versäumen, die Ergebnisse der chemischen Forschung in solchen Fällen durch die Hilfsmittel der Physik zu bestätigen und dadurch weiter zu sichern.

In manchen Körpergruppen bestehen bekanntlich auch gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Struktur der einzelnen Verbindungen und den Werten ihrer Siedepunkte, Dichten und Indices. Im vorliegenden Fall kann man aus diesen einzelnen Konstanten nur in recht beschränktem Maß Schlüsse ziehen, da hier zu viele Faktoren, die auf jene Größen Einfluß haben, ins Spiel kommen, und sich in ihren Wirkungen kreuzen und überdecken. Wie bei anderen Gelegenheiten mehrfach gezeigt wurde, sind bald die Einzelkonstanten, bald die aus ihnen abgeleiteten Mol-Refraktionen und -Dispersionen mit den zugehörigen $E\Sigma$ -Werten von größerem Wert für die Zwecke der Konstitutionserforschung.

Um zum Schluß noch auf das spektrochemische Verhalten der 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure und der aus ihr durch Oxydation entstehenden α -Methyl- β -naphthoesäure kurz einzugehen, stellen wir hier die $E\Sigma$ -Werte ihrer Äthylester mit denen der entsprechend gebauten methyfreien Verbindungen sowie eines analogen Paares von Indenderivaten zusammen.

Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
	+ 1,33	+ 1,43	+ 78 %	+ 89 %
	+ 1,71	+ 1,83	+ 99 %	+ 111 %

Formel	E Σ_a	E Σ_D	E($\Sigma_\beta - \Sigma_a$)	E($\Sigma_\gamma - \Sigma_a$)
	+ 1,53	+ 1,64	+ 84 %	+ 94 %
	+ 1,83	+ 1,95	+ 90 %	—
	+ 1,60	+ 1,70	+ 73 %	+ 79 %
	+ 1,83	+ 1,94	+ 76 %	+ 80 %

Man erkennt bei den hydroaromatischen Substanzpaaren, daß Methyl als störender Substituent das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen etwas herabsetzt, jedoch verhältnismäßig wenig. Noch geringer ist sein Einfluß bei den echten Naphthalinabkömmlingen. Beides steht im Einklang mit früheren Beobachtungen; den seinerzeit gegebenen Darlegungen ist daher nichts hinzuzufügen.¹⁾

Experimenteller Teil.

1. 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure.

Als Ausgangsmaterial diente γ -Phenyl-butylalkohol der Firma Schimmel u. Co. An einem zuvor im Vakuum destillierten Präparat wurden folgende Konstanten bestimmt:

$d_4^{21,0} = 0,9999$. — $d_4^{20} = 1,001$; Brühl²⁾: 1,008. — $n_a = 1,52202$, $n_{H_0} = 1,52648$, $n_\beta = 1,53732$, $n_\gamma = 1,54690$ bei 21,0°. — $n_{H_0}^{20} = 1,5269$; Brühl: $n_D = 1,5357$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{12}O_4$ (136,10)	41,40	41,69	0,92	1,47
Gef.	41,51	41,81	1,02	1,65
EM	+0,10	+0,12	+0,10	+0,18
E Σ	+0,07	+0,09	+11 %	+12 %

¹⁾ Vgl. z. B. Ann. Chem. 408, 261 ff. (1915); 422, 202 ff. (1921); 430, 231 ff. (1923). ²⁾ Ann. Chem. 200, 141 (1880).

Der Phenyl-propylalkohol wurde nach bekannten Methoden in das entsprechende Bromid und Cyanid verwandelt und dieses dann in den γ -Phenyl-buttersäureäthylester übergeführt. Die Ausbeuten bei den einzelnen Operationen schwankten zwischen 74 % und 95 % der Theorie; aus 100 g Alkohol erhielt man rd. 80 g Ester.

Folgende Konstanten des Esters wurden bestimmt:

$\text{Sdp}_{12} = 135\text{--}136^\circ$. — $d_4^{20,45} = 1,0015$. — $d_4^{20} = 1,001$. — $n_D = 1,49028$, $n_{H_2O} = 1,49396$, $n_B = 1,50317$, $n_\gamma = 1,51110$ bei $19,45^\circ$. — $n_{H_2O}^{20} = 1,4937$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}O_2$ (192,18)	55,32	55,67	1,15	1,84
Gef.	55,49	55,85	1,24	1,99
EM	+0,17	+0,18	+0,09	+0,15
EΣ	+0,09	+0,09	+ 8 %	+ 8 %

α -Oxalyl- γ -phenyl-buttersäureäthylester (I). Zu einer Lösung von 3 g Kalium in einem Gemisch von 9 g Alkohol und 100 ccm Äther — beide völlig wasserfrei — gibt man nach dem Erkalten 15—20 g Oxalester und nach $\frac{1}{2}$ Stunde 15 g Phenylbuttersäureester. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot, und nach 4—5 Stunden beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes, die nach Stehen über Nacht vollendet ist. Man wäscht das abfiltrierte Kaliumsalz mit viel trockenem Äther, zersetzt es mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, trocknet das ausgeschiedene Öl in Äther und verdampft diesen, wobei der Ester als farbloses Öl zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt 85—90 % der Theorie.

0,1816 g gaben 0,4370 CO_2 g und 0,1168 g H_2O .

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	65,7	65,6 %
H	6,9	7,2 „

$d_4^{20,45} = 1,1165$; daraus $d_4^{20,75} = 1,1162$. — $d_4^{20} = 1,112$. — $n_D = 1,49164$, $n_{H_2O} = 1,49526$, $n_B = 1,50439$ bei $15,75^\circ$. — $n_{H_2O}^{20} = 1,4933$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{20}O_4$ (Keton) (292,16)	75,36	75,80	1,46
„ „ $C_{16}H_{20}O_4$ (Enol)	76,38	76,85	1,55
Gef.	75,90	76,36	1,66
EM für Keton	+0,54	+0,56	+0,20
„ „ Enol	−0,48	−0,49	+0,11
EΣ „ Keton	+0,18	+0,20	+14 %
„ „ Enol	−0,16	−0,17	+ 7 %

Die spektrochemischen Konstanten sprechen dafür, daß die Substanz ganz überwiegend aus Keton besteht, jedoch löst sie sich leicht in Natronlauge und Soda und gibt mit Eisenchlorid eine starke Enolreaktion, erinnert also in ihrem Gesamtverhalten an den Acetessigester.

Unter 15 mm Druck ging das Öl konstant bei 178° über, das Destillat löste sich jedoch nur noch zum kleinen Teil in Natronlauge und nach wiederholter Destillation war es völlig unlöslich geworden. Man verseifte das Produkt in der Kälte durch Natronlauge und erhielt beim Ansäuern eine Säure, die bei 129° schmolz. In der Literatur¹⁾ ist der Schmelzpunkt der β -Phenyl-äthyl-malonsäure zu 130—131° (korr.), bei raschem Erhitzen, angegeben.

Diäthylester der 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonensäure (II). Man trägt den Oxalyl-phenylbuttersäureester langsam in die 8fache Menge konzentrierter Schwefelsäure, die auf -15° abgekühlt ist, ein, läßt 1½—2 Stunden stehen, gießt auf Eis, saugt den weißen Niederschlag ab, kocht ihn mehrmals mit niedrig siedendem Ligroin aus und krystallisiert die Substanz schließlich aus Methylalkohol um. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Glänzende, dünne Blättchen vom Schmp. 73°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht in Benzol. Entfärbt in der Kälte Kaliumpermanganat nicht.

0,0992 g gaben 0,2556 g CO₂ und 0,0614 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ O ₄ :		Gefunden:
C	70,0	70,3 %
H	6,6	6,9 „

α -Monoäthylester. In eine siedende alkoholische Lösung des eben beschriebenen Esters ließ man vorsichtig 2n-Natronlauge tropfen, bis 1 Äquivalentgewicht verbraucht war, dampfte den Alkohol darauf ab, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete es. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das beim Reiben erstarrte. Das gleiche Produkt erhielt man auch, wenn man von vornherein äquimolekulare Mengen von neutralem Ester und Ätznatron in alkoholischer

¹⁾ E. Fischer u. Schmitz, Ber. 39, 2211 (1906).

Lösung kochte. Aus stark verdünntem Alkohol oder eben-
solcher Essigsäure konnte der Körper umkrystallisiert werden.

Nadeln vom Schmp. 117—118°. In den meisten organischen
Mitteln leicht löslich.

0,1468 g verbrauchten 5,79 ccm n/10-Ba(OH)₂, statt ber. 5,97 ccm.

Wurde das Anhydrid der Dicarbonsäure (s. unten) einige
Stunden mit einem großen Überschuß von absolutem Alkohol
gekocht und dieser dann verjagt, so blieb ein Öl zurück, das
nach längerem Stehen im Vakuum unter Kühlung zu einer
weißen Masse erstarrte. Während die auf dem anderen Wege
gewonnenen Rohprodukte bei 108—110° schmolzen und sich
rasch auf den angegebenen konstanten Schmelzpunkt bringen
ließen, schmolz dieses unscharf bereits bei 90—96°, und erst
durch wiederholtes Umkrystallisieren gelang es, ein bei 117°
schmelzendes Produkt zu erhalten, das mit dem ersten iden-
tisch war.

Das Rohprodukt besaß die Zusammensetzung eines sauren
Äthylesters, wie folgende Titration zeigt:

0,1858 g verbrauchten 7,73 ccm n/10-Ba(OH)₂, statt ber. 7,55 ccm.

Der vermutlich neben der α -Verbindung entstandene iso-
mere β -Äthylester konnte nicht in reinem Zustand isoliert
werden.

Dimethylester. Wurde aus dem Silbersalz der Säure
durch Erwärmen mit Jodmethyl in ätherischer Aufschlammung
erhalten.

Farblose Krystalle aus Methylalkohol oder Schwerbenzin.
Schmp. 55—56°. Ziemlich leicht löslich in den meisten or-
ganischen Mitteln.

0,0968 g gaben 0,2420 g CO₂ und 0,0482 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
C	68,8	68,2 %
H	5,7	5,6 „

Anhydrid. Man arbeitet wie bei der Darstellung des
Diäthylesters, jedoch bei Zimmertemperatur. Das in quanti-
tativer Ausbeute gewonnene Rohprodukt ist bereits nahezu rein.

Lange, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 125—126°.
Leicht löslich in Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol,
Eisessig und Schwerbenzin. Von kalter Natronlauge wird die

Substanz nicht aufgenommen, dagegen leicht von heißer. Kaliumpermanganat wird von dem Körper entfärbt.

0,1123 g gaben 0,2956 g CO_2 und 0,0434 g H_2O .
 0,1072 g „ 0,2840 g CO_2 „ 0,0382 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$:		Gefunden:	
C	72,0	71,8	72,3 %
H	4,0	4,3	4,0 „

3,4-Dihydronaphtalin-1,2-dicarbonsäure. Die Alkalisalze der Säure entstehen leicht, wenn man das Anhydrid oder einen der beschriebenen Ester in der Wärme mit einem Überschuß von Lauge behandelt. Auf Zusatz von Mineralsäure zur konzentrierten wäßrigen Lösung eines Salzes fällt die Säure zunächst ölig aus, erstarrt aber beim Reiben und kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Zweckmäßig läßt man die Temperatur hierbei nicht über $50-60^\circ$ steigen, da sich sonst leicht Anhydrid bildet.

Die Verbindung scheidet sich als krystallinisches Pulver ab und schmilzt bei $134-135^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich in Wasser, fast unlöslich in Benzol. Kaliumpermanganat greift langsam an.

0,1433 g gaben 0,3482 g CO_2 und 0,0619 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$:		Gefunden:	
C	66,0	66,2	%
H	4,6	4,8	„

0,1200 g verbrauchten 10,75 ccm $n/10\text{-Ba(OH)}_2$, statt ber. 11,0 ccm.

Das Silbersalz fällt als farbloses Pulver aus, wenn man eine durch Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt.

0,3905 g gaben 0,1942 g Ag.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$:		Gefunden:	
Ag	50,0	49,7	%

Als eine Lösung der Säure in Natronlauge 6—7 Stunden mit Ferricyankalium auf dem Wasserbade erwärmt wurde, fand keine Einwirkung statt. Zur Dehydrierung erhitzte man deshalb das Anhydrid der Dihydrosäure mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Brom und etwas Eisessig 2 bis 3 Stunden im Rohr auf 100° . Das erhaltene Produkt schmolz roh bei $159-160^\circ$, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus

Eisessig bei 167°. Cleve¹⁾ fand den Schmelzpunkt des Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrids bei 165°. Die aus dem Anhydrid durch Kochen gewonnene Säure schmolz bei 172°; Cleve gibt 175° an, doch ist der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig, da die Säure beim Schmelzen in ihr Anhydrid übergeht.

1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (III). Zu einer Lösung von 5 g der Dihydrosäure in der berechneten Menge Natronlauge und 100 ccm Wasser gab man bei Zimmertemperatur nach und nach 400 g 2 $\frac{1}{2}$ proz. Natriumamalgam. Nach 3—4 Stunden zeigte die Probe mit Permanganat an, daß die Reduktion vollendet war. Beim Abkühlen der heiß angesäuerten Lösung fiel die Tetrahydrosäure in langen, glänzenden, weißen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Substanz schwankt besonders stark je nach der Art des Erhitzens. Eine Probe, die in ein Bad von 190° eingetaucht wurde, schmolz bei 193°; erhitze man allmählich von Zimmertemperatur an, so konnte man schon von 173° an Schmelzen beobachten.

Mäßig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sowie in heißem Wasser, aus dem die Substanz gut umkrystallisiert werden kann; leicht in Aceton, schwer in Benzol.

0,1224 g gaben 0,2922 g CO₂ und 0,0600 g H₂O.

Berechnet für C₁₂H₁₂O₄:

C	65,4
H	5,5

Gefunden:

65,1 %
5,5 „

0,2694 g verbrauchten 24,2 ccm n/10-Ba(OH)₂, statt ber. 24,5 ccm.

Als man die Säure $\frac{1}{4}$ Stunde im Ölbad auf 220—230° erhitze, bildete sich ein braunes, schwer erstarrendes Öl, das von Natronlauge in der Hitze nicht aufgenommen wurde. Da offenbar der Sauerstoff der Luft schädlich gewirkt hatte, erhitze man nunmehr eine Probe der Säure im Wasserstoffstrom unter einem Druck von 15—20 mm $\frac{1}{4}$ Stunde auf 190—200°. Das entstandene farblose Öl erstarrte beim Verreiben mit wenig Äther rasch zu einer weißen Masse, die sich aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ.

¹⁾ Ber. 25, 2477 (1892).

Das Anhydrid der Tetrahydrosäure bildet glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 66—67°. Leicht löslich in Eisessig, kaum in Benzol.

0,1692 g gaben 0,4430 g CO₂ und 0,0768 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ O ₃ :		Gefunden:
C	71,3	71,4 %
H	5,0	5,1 „

Durch Behandeln mit Natronlauge und Salzsäure erhält man aus dem Anhydrid die ursprüngliche Säure zurück.

Das gleiche Anhydrid entsteht, wenn man die Säure einige Zeit mit Acetylchlorid kocht und dann den Überschuß des Chlorids verjagt.

Um wennmöglich die Säure in eine stereoisomere Form umzulagern, erhitze man sie mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure einmal 3—4 Stunden auf 190°, ein anderes Mal 5 Stunden auf 160°, jedoch war in beiden Fällen der Rohrinhalt eine gänzlich verharzte und verkohlte Masse.

2. Dihydro-naphthoesäuren.

Die Δ^2 -Dihydro- α -naphthoesäure (XIII) wurde genau nach der Vorschrift von Baeyer und Schoder¹⁾ dargestellt. Den Schmelzpunkt konnten wir nicht über 86—87° erhöhen, während die genannten Autoren 91° angeben. Auch Kamm und McClugage²⁾ fanden trotz sorgfältigster Reinigungsversuche den gleichen niedrigeren Schmelzpunkt.

Der in üblicher Weise mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellte Äthylester siedete unter 17 mm Druck bei 166° bis 167°.

$d_4^{19,6} = 1,0897$. — $d_4^{20} = 1,089$. — $n_D^{20} = 1,53057$, $n_{He}^{20} = 1,53486$, $n_D^{19,6} = 1,54549$, $n_D^{19,6} = 1,55458$ bei 19,6°. — $n_{He}^{20} = 1,5347$.

	M _a	M _D	M _{β} —M _a	M _{γ} —M _a
Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₂ (202,11)	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	57,37	57,73	1,33	2,15
EM	+0,14	+0,11	+0,07	+0,11
EΣ	+0,07	+0,05	+5 %	+5 %

Um die labile Δ^2 -Säure in die stabile Δ^1 -Dihydro- α -naphthoesäure (XII) zu verwandeln, braucht man sie nach

¹⁾ Ann. Chem. 266, 176 (1891).

²⁾ Am. Soc. 38, 425 (1916).

Kamm und McClugage (a. a. O., S. 427) nur $\frac{1}{2}$ Stunde mit 5 Prozent. Kalilauge zu kochen. Wir können diese Angabe bestätigen; ebenso fanden wir den Schmelzpunkt der reinen Säure, wie jene Autoren, nicht bei 125° (Baeyer und Schoder), sondern bei 121° . Der Äthylester siedet unter 17 mm Druck bei $185\text{--}186^{\circ}$.

$d_4^{20.7} = 1,1014$; daraus $d_4^{20.2} = 1,1019$. — $d_4^{20} = 1,102$. — $n_D = 1,55326$, $n_{He} = 1,55896$, $n_B = 1,57328$, $n_Y = 1,58642$ bei $20,2^{\circ}$. — $n_{He}^{20} = 1,5591$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{14}O \cdot O''F_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	58,72	59,22	1,75	2,87
EM	+1,49	+1,60	+0,49	+0,83
EΣ	+0,74	+0,79	+39 %	+41 %

Die Darstellung des labilen Δ^3 -Dihydro- β -naphthoesäure (XVII) geschah nach der Vorschrift von Baeyer und Besemfelder¹⁾, deren Angaben wir bestätigen können; nur fanden wir den Schmelzpunkt der Säure nicht bei 104° , sondern wie Derick und Kamm²⁾ bei 101° .

Der Äthylester siedet unter 12 mm Druck bei $152\text{--}153^{\circ}$.

$d_4^{17.9} = 1,0868$; daraus $d_4^{18.2} = 1,0865$. — $d_4^{20} = 1,085$. — $n_D = 1,54587$, $n_{He} = 1,55133$, $n_B = 1,56584$, $n_Y = 1,57811$ bei $18,2^{\circ}$. — $n_{He}^{20} = 1,5505$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{14}O \cdot O''F_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	58,89	59,38	1,73	2,85
EM	+1,66	+1,76	+0,47	+0,81
EΣ	+0,82	+0,87	+37 %	+40 %

Die Δ^2 -Dihydro- β -naphthoesäure (XVI), die in ihrer Beständigkeit zwischen der Δ^1 - und der Δ^3 -Säure steht, wurde durch Reduktion der β -Naphthoesäure in der Hitze gewonnen³⁾; den Schmelzpunkt fanden wir bei $162\text{--}163^{\circ}$, während sowohl Baeyer und Besemfelder, wie Derick und Kamm (a. a. O., S. 411) ihn zu 161° angeben.

Der Äthylester siedet unter 12 mm Druck bei 163° .

¹⁾ Ann. Chem. 266, 188 (1891).

²⁾ Am. Soc. 38, 409 (1916).

³⁾ Baeyer u. Besemfelder, a. a. O., S. 193.

$d_4^{20} = 1,1061$; — $d_4^{20} = 1,202$. — $n_D = 1,54880$, $n_{He} = 1,55396$,
 $n_D = 1,56676$ bei $16,2^\circ$. — $n_{He}^{20} = 1,5523$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{10}O_2$ (202,11)	57,23	57,62	1,26
Gef.	58,10	58,56	1,57
EM	+0,87	+0,94	+0,31
ES	+0,43	+0,47	+25 %

α -Oxymethylen- γ -phenyl-buttersäureäthylester (IV). Von den verschiedenen Versuchen zur Darstellung dieses Körpers beschreiben wir nur das Verfahren, das sich als das vorteilhafteste erwies. Zu frisch bereitetem, absolut alkohol-freiem Natriumäthylat aus 3,6 g Natrium, das in absolutem Äther aufgeschlämmt wird, gibt man 30 g γ -Phenylbuttersäureester und 12 g Ameisensäureamylester. In einigen Stunden löst sich das Äthylat zum größten Teil auf; dafür beginnt sich ein anderer Körper abzuscheiden. Man läßt über Nacht stehen und arbeitet dann in bekannter Weise auf. Die Ausbeute beträgt etwa 30 % der Theorie.

Das Oxymethylenderivat ist ein farbloses Öl, das sich glatt in Natronlauge und Soda löst und mit Eisenchlorid eine starke blaurote Färbung gibt.

Zur Umwandlung in die Δ^1 -Dihydro- β -naphthoesäure (XV) trägt man das Enol in die 8fache Menge eiskalter konzentrierter Schwefelsäure ein, läßt etwa 1 Stunde stehen und gießt dann auf Eis. Sollte das Reaktionsprodukt ein Gemisch von Säure und Ester sein, so kocht man es einige Zeit mit alkoholischer Lauge. Die Säure ist nach 1—2 maligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure rein und besitzt den von Derick und Kamm (a. a. O., S. 411, 413) angegebenen Schmelzpunkt 118° oder 118 — 119° .¹⁾ Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der Äthylester siedet unter 12 mm Druck bei 159 — 160° .

4,142 mg gaben 11,72 mg CO_2 und 2,56 mg H_2O .

3,775 mg „ 10,71 mg CO_2 „ 2,33 mg H_2O .

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$:

Gefunden:

C 77,2

77,2 77,4 %

H 7,0

6,9 6,9 „

¹⁾ Hückel und Goth [Ber. 57, 1287 (1924)], die diese Säure kürzlich neben anderen Produkten aus α -Tetralon- β -carbonsäureester gewannen, fanden den Schmelzpunkt bei 120° .

$d_4^{20} = 1,0950$. — $d_4^{20} = 1,093$. — $n_a = 1,57134$, $n_{He} = 1,57919$.
 $n_\beta = 1,60038$, $n_\gamma = 1,62169$ bei $18,0^\circ$. — $n_{He}^{20} = 1,5783$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_2 \cdot \overline{F}_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	60,68	61,36	2,51	4,30
EM	+3,45	+3,74	+1,25	+2,26
EΣ	+1,71	+1,85	+99 %	+111 %

3. 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure (VI)
 (Δ^1 - α -Methyl- β -naphthoesäure).

α -[β -Phenyl-äthyl]-acetessigsäureäthylester (V).
 Zu einer Auflösung von 6,9 g Natrium in 130 ccm absolutem Alkohol gab man 39 g Acetessigester und 60 g β -Phenyl-äthylbromid, kochte das Gemisch 7 Stunden auf dem Wasserbade, dampfte den Alkohol ab, goß in Wasser, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete über Natriumsulfat. Bei der Rektifikation ging der Ester unter 11 mm Druck bei 172 – 175° über; ein anderes Präparat hatte den Siedepunkt 175° . Die Ausbeute betrug 42% der Theorie.

Die Substanz ist ein schwach gelbliches Öl, das sich in Natronlauge glatt löst und mit Eisenchlorid eine blaurote Färbung gibt.

$d_4^{20} = 1,0444$; daraus $d_4^{24,15} = 1,0441$. — $d_4^{20} = 1,048$. — $n_a = 1,49260$, $n_{He} = 1,49636$, $n_\beta = 1,50548$, $n_\gamma = 1,51329$ bei $24,15^\circ$. — $n_{He}^{20} = 1,4982$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{14}H_{18}O_2 \cdot \overline{F}_8$ (234,14)	64,52	64,91	1,30	2,09
Gef.	65,13	65,55	1,44	2,30
EM	+0,61	+0,64	+0,14	+0,21
EΣ	+0,26	+0,27	+11 %	+10 %

Die Konstanten lassen schließen, daß die Substanz im wesentlichen ein Keton ist und nur wenig Enol beigemennt enthält, ähnlich wie dies allgemein bei α -Alkyl-acetessigester der Fall ist.

Δ^1 - α -Methyl- β -naphthoesäure (VI). Läßt man eine Lösung des Ketons in der 8fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, die auf -15° abgekühlt ist, stehen, so sind schon nach etwa 20 Minuten Ringschluß und Verseifung im wesentlichen vollendet, doch empfiehlt es sich, das Gemisch

erst nach etwa 1 Stunde auf Eis zu gießen. Die abgeschiedene weiße Masse ist bereits nahezu reine Dihydrosäure; man verreibt sie mit Petroläther und krystallisiert sie aus Ligroin vom Siedep. 80—90° oder aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther um. Ist ein Gemisch von Dihydrosäure und α -Methyl- β -naphthoesäure entstanden, so kann man es durch Verreiben mit kaltem Benzol zerlegen, da die Dihydrosäure in diesem Mittel viel leichter löslich ist.

Die Dihydrosäure krystallisiert aus Benzol in kurzen, derben Prismen, aus verdünnter Essigsäure in langen, weißen Nadeln. Schmp.: 129—130°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, mäßig in Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. Entfärbt Brom und Permanganat sofort.

3,572 mg gaben 10,08 mg CO₂ und 2,11 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₂ :	Gefunden:
C 76,6	76,9 %
H 6,4	6,6 „

Der Äthylester siedet unter 13 mm Druck bei 173°.

0,1620 g gaben 0,4592 g CO₂ und 0,1106 g H₂O.

0,2214 g „ 0,6312 g CO₂ „ 0,1479 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₆ O ₂ :	Gefunden:
C 77,7	77,3 77,8 %
H 7,5	7,6 7,5 „

- I. $d_4^{15,6} = 1,0906$. — $d_4^{20} = 1,087$. — $n_D = 1,56723$, $n_{He} = 1,57438$,
 $n_B = 1,59295$, $n_Y = 1,61143$ bei 15,6°. — $n_{He}^{20} = 1,5724$.¹⁾
 II. $d_4^{11,3} = 1,0937$. — $d_4^{20} = 1,085$. — $n_D = 1,56874$, $n_{He} = 1,57580$,
 $n_B = 1,59443$, $n_Y = 1,61306$ bei 11,3°. — $n_{He}^{20} = 1,5719$.

	M _a	M _D	M _B - M _a	M _Y - M _a
Ber. für C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (216,13)	61,83	62,24	1,33	2,15
Gef. { I	64,76	65,43	2,39	4,08
II	64,72	65,36	2,38	4,07
EM (Mittel)	+2,91	+3,16	+1,06	+1,93
EΣ „	+1,35	+1,46	+80 %	+90 %

α -Methyl- β -naphthoesäure (VII). Zu einer Lösung der Dihydrosäure in Schwefelkohlenstoff gab man die äquimolekulare Menge Brom im gleichen Mittel. Das Brom wurde rasch entfärbt und trotz Eiskühlung entwickelte sich bereits

¹⁾ Bestimmungen von Frl. Frühling.

Bromwasserstoff. Man erwärmte noch kurze Zeit zur Vollen-
dung der Reaktion, schüttelte mit Natriumthiosulfat durch,
dampfte ein und krystallisierte den Rückstand dreimal aus
Tetrachlorkohlenstoff um.

Feine, weiße Nadeln aus Schwerbenzin. Schmp.: 177—178°.
Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, mäßig in Benzol.

0,1176 g gaben 0,3338 g CO₂ und 0,0600 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ O ₂ :		Gefunden:
C	77,4	77,4 %
H	5,4	5,7 „

Der Äthylester siedet unter 13 mm Druck bei 184°.

0,1655 g gaben 0,4750 g CO₂ und 0,0992 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	78,5	78,3 %
H	6,6	6,7 „

$d_4^{22,1} = 1,1103$. — $d_4^{20} = 1,113$. — $n_D = 1,58638$, $n_{He} = 1,59408$,
 $n_B = 1,61423$, $n_Y = 1,63293$ bei 22,1°. — $n_D^{20} = 1,5950$.

	M _a	M _D	M _B —M _a	M _Y —M _a
Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₂ (214,11)	61,33	61,77	1,43	2,29
Gef.	64,75	65,44	2,48	4,12
EM	+3,42	+3,67	+1,05	+1,82
EΣ	+1,60	+1,71	+73 %	+79 %

1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-2-naphthoesäure. Zu
einer Lösung von 1 g Dihydro-methyl-naphthoesäure in Natron-
lauge gab man 20 g 4prozent. Natriumamalgam, ließ über
Nacht stehen, nahm das beim Ansäuern ausfallende Öl in Äther
auf, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte den Äther.
Das hinterbleibende Öl erstarrte beim Reiben zu einer weißen
Masse, die man mehrfach aus Leichtbenzin umkrystallisierte.
Glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 83—84°. Leicht lös-
lich in den meisten organischen Mitteln, auch in heißem Wasser.
Bei längerem Stehen wurde Permanganat durch die Substanz
entfärbt.

0,1275 g gaben 0,3546 g CO₂ und 0,0866 g H₂O.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₂ :		Gefunden:
C	75,8	75,9 %
H	7,4	7,6 „

Als eine Probe der Säure 3 Stunden mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt wurde, trat starke Verkohlung ein.

4. Verschiedene Verbindungen.

Im folgenden sind Angaben über eine Reihe von Substanzen zusammengestellt, die bei erfolglos gebliebenen Versuchen zur Synthese gewisser Naphthalinderivate erhalten wurden.

α -Oxalyl- β -benzal-propionsäureäthylester (VIII). Der erforderliche sogenannte „ γ -Phenyl-isocrotonsäureester“ wurde nach den Angaben von Vorländer¹⁾ dargestellt. Zur Kondensation löste man 2,1 g Kalium in 6 g ganz absolutem Alkohol, verdünnte mit 60 ccm absolutem Äther und gab zunächst 10 g Oxalester und nach $\frac{1}{2}$ Stunde 10 g Benzal-propionsäureester hinzu. Wenige Minuten später begann sich das Kondensationsprodukt aus der dunkelbraun gefärbten Lösung abzuscheiden, die rasch zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Als man am nächsten Tag in der üblichen Weise aufarbeitete, erhielt man in reichlicher Menge ein hellgelbes, zähes Öl, das sich in Laugen auch bei langem Stehen nur wenig löste und mit Eisenchlorid nur eine ganz schwache Braunfärbung gab. Nach 2 Tagen schieden sich große, derbe Krystalle ab, die man auf Ton abpreßte und mehrfach aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte, der dabei auf etwa -20° abgekühlt wurde. So erhielt man weiße Nadeln, die bei $77-78^{\circ}$ schmolzen und vermutlich die reine Ketoform des Oxalderivates darstellten, wenn auch bei einer Titration etwas mehr als 1 Molg. Brom verbraucht wurde. In allen organischen Mitteln sehr leicht löslich.

0,1120 g gaben 0,2721 g CO_2 und 0,0652 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$:		Gefunden:
C	66,2	66,8 %
H	6,3	6,5 „

Schon nach wenigen Stunden begannen die Krystalle klebrig zu werden und zertlossen im Laufe von etwa 2 Tagen zu einer zähen Masse, die ungefähr die Beschaffenheit des ursprünglichen Produktes besaß.

¹⁾ Ann. Chem. 345, 244 (1906).

Über Versuche, einen Ringschluß herbeizuführen, vgl. allgemeinen Teil.

α -Oxymethylen- β -benzal-propionsäureäthylester (IX). Die Kondensation des „Phenyl-isocrotonsäureesters“ mit Ameisensäureester wurde ähnlich wie beim oben beschriebenen Versuch durchgeführt, doch mußte man im Anfang mit Eis kühlen, damit keine stürmische Reaktion eintrat. Später ließ man das Gemisch sich allmählich erwärmen und regelte die Temperatur so, daß die Umsetzung stets gleichmäßig verlief. Das Reaktionsprodukt war ein braun gefärbtes Öl, das sich glatt in Natronlauge löste und sich mit Eisenchlorid lebhaft grün färbte. Aus 7 g Benzal-propionsäureester und 3,1 g Ameisensäureamylester wurden 6,7 g rohes Oxymethylenderivat gewonnen.

Über Versuche zum Ringschluß vgl. allgemeinen Teil.

α -[β -Phenyl-äthyl]-benzoyl-essigsäureäthylester (X). Ein Gemisch von 1,3 g Natrium in 10 g absolutem Alkohol, 10 g Benzoylessigester und 10 g Phenyläthylbromid kochte man bis zum Eintritt neutraler Reaktion (2—3 Stunden) und arbeitete dann in bekannter Weise auf. Man erhielt 7—8 g eines dicken, gelben Öls, das unter 11 mm Druck bei 225—230° überging. Mit Eisenchlorid färbte sich die Substanz schwach braun und war nur spurenweise in Alkali löslich. Permanganat und Brom wurden durch sie nicht entfärbt.

0,2765 g gaben 0,7799 g CO₂ und 0,1716 g H₂O.

Berechnet für C ₁₉ H ₂₀ O ₃ :		Gefunden:
C	77,0	76,9 %
H	6,8	6,9 „

4 g dieser Verbindung ließ man 1—2 Stunden in der achtfachen Menge auf –15° abgekühlter Schwefelsäure stehen und goß dann vorsichtig in Wasser. Das ausgeschiedene Öl siedete nach der Reinigung unter 11 mm Druck bei 222—224° und stimmte auch im übrigen mit dem Ausgangsmaterial überein. Daß in der Tat keine Wasserabspaltung stattgefunden hatte, wurde schließlich noch durch eine Verbrennung bestätigt.

0,3684 g gaben 1,0441 g CO₂ und 0,2224 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ O ₃ :		Gefunden:
C	77,0	77,3 %
H	6,8	6,8 „

Versuche bei 0° und bei Zimmertemperatur verliefen in der gleichen Weise.

1,4-Diphenyl-butanon-(1). 0,5 g des Ketonsäureesters kochte man in sehr stark verdünnter alkoholischer Lösung mit etwa 2 Molg. Natron 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, verjagte den Alkohol, nahm das zurückgebliebene Öl in Äther auf und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers erstarrte die Substanz beim Abkühlen und wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert.

Derbe, weiße Nadeln vom Schmp. 53—55°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1378 g gaben 0,4325 g CO₂ und 0,0917 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O:		Gefunden:
C	85,7	85,6 %
H	7,2	7,4 „

Das Semicarbazon des Ketons bildete sich im Laufe von 1—2 Tagen und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 125—126°. Feine, weiße Nadeln. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

0,0569 g gaben 7,7 ccm N bei 20° und 741,5 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ ON ₃ :		Gefunden:
N	15,0	15,0 %

3-[β-Phenyl-äthyl]-acetylaceton (XI). Ein Versuch, Acetylaceton mit Phenyläthylbromid in siedendem Aceton mit Pottasche zur Umsetzung zu bringen, lieferte das gewünschte Produkt nur in mäßiger Ausbeute. Man erhitzte daher das trockne Kaliumsalz des Acetylacetons (14 g) mit dem Bromid (20 g) und wasserfreiem Aceton (30 g) 6 Stunden im Rohr auf 100°. Da die Reaktion noch alkalisch war, gab man weitere 10 g Bromid hinzu und erhitzte abermals etwa 6—7 Stunden. Obwohl die alkalische Reaktion auch jetzt noch nicht verschwunden war, arbeitete man auf und erhielt das Phenyl-äthyl-acetylaceton in etwa 50prozent. Ausbeute.

Schwach gelbliches Öl, das unter 19 mm Druck bei 172° bis 175° siedete. In Natronlauge löste sich die Substanz selbst bei längerem Stehen nur zum geringen Teil. Mit Eisenchlorid färbte sie sich blaurot. Kaliumpermanganat wurde durch sie

nicht entfärbt, wohl aber Brom. Es lag demnach, wie üblich, ein Gemisch von Keton und Enol vor.

0,1624 g gaben 0,4530 g CO_2 und 0,1176 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$:		Gefunden:
C	76,4	76,1 %
H	7,9	8,1 „

Versuche, die Verbindung durch konzentrierte Schwefelsäure in ein Naphthalinderivat zu verwandeln, hatten keinen Erfolg, denn sowohl unter 0° wie bei Zimmertemperatur blieb das Diketon im wesentlichen unverändert.

1-Carbonamido-3,5-dimethyl-4-[β -phenyl-äthyl]-pyrazol. Als 1 g des Diketons in wenig Alkohol mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,54 g salzsaurem Semicarbazid und 0,66 g Natriumacetat versetzt wurde, schied sich nach 1—2 Stunden das Kondensationsprodukt aus. Ausbeute: 0,65 g.

Feine, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. $139\text{—}140^\circ$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

0,0826 g gaben 0,2092 g CO_2 und 0,0532 g H_2O .

0,0860 g „ 13,55 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}_3$:		Gefunden:
C	69,1	69,1 %
H	7,0	7,2 „
N	17,3	7,5 „

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität.

Ein Apparat zum Einengen besonders empfindlicher
Lösungen.

Von

18-671
Hans Schmalfuß und Kurt Kalle.

(Eingegangen am 27. Oktober 1924.)

Gelegentlich einer Untersuchung gewisser Zucker aus Formaldehyd mußten wir erfahren, daß die übliche Schulze-Tollenssche¹⁾ Eindampfapparatur für unsere empfindlichen Stoffe nicht brauchbar ist. Unsere Zucker zersetzten sich fast vollständig.

Deshalb änderten wir die Apparatur weitgehend ab, so daß sie auch für empfindliche Stoffe verwendbar ist. Der Apparat bewährte sich besonders gut und wird auch in vielen ähnlichen Fällen wertvolle Dienste leisten können.

Unser Apparat (vgl. Photographie und Textfigur) unterscheidet sich von dem Schulze-Tollensschen in folgenden Punkten:

1. Wir brachten eine Selbststeuerung an. Sie wurde nur dadurch möglich, daß wir Hebelarme verwendeten, die selbsttätig ihre Länge abwechselnd und ruckartig ändern. Diese Einrichtung gestattet es, die Lösung ohne jede Aufsicht in stetem Kreislauf weitgehend einzuengen.

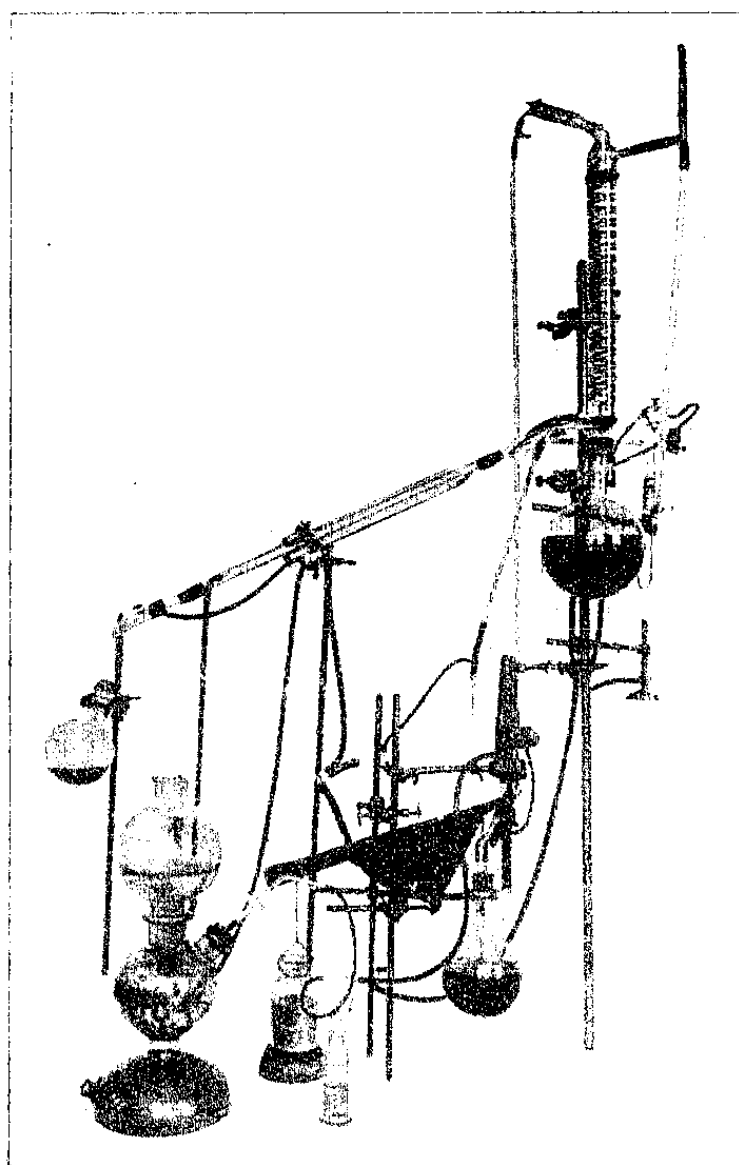
2. Wir arbeiteten unter Ausschluß von Sauerstoff. Die Lösung befindet sich abwechselnd im Vakuum und in einer Kohlensäure-Atmosphäre.

3. Die Eindampfschlange wurde derartig verlängert, daß man bei niedriger Temperatur, z. B. 40°, arbeiten kann.

¹⁾ Ann. Chem. 271, 46 (1892).

4. Mit Hilfe einer Art Warmwasser-Zentralheizung und eines Thermoregulators hielten wir die Temperatur dauernd konstant.

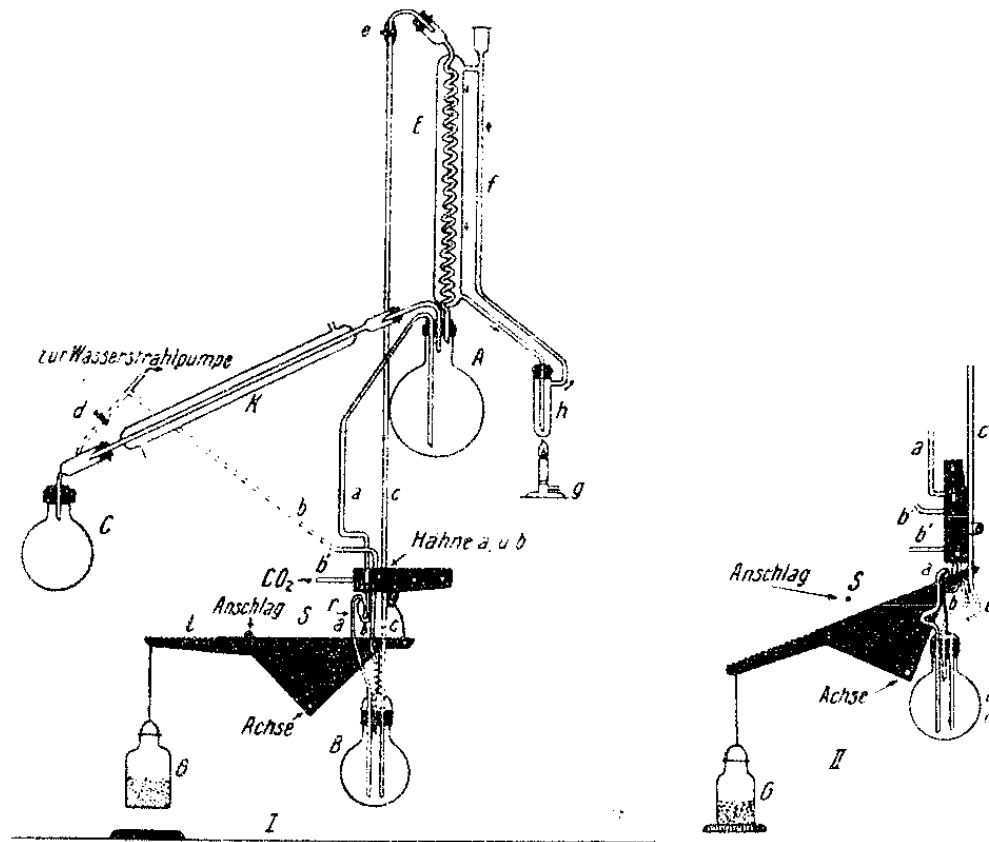
So engten wir in 2 Tagen bei 40° C 3 Liter Flüssigkeit auf 100 ccm ein.



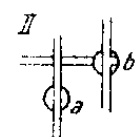
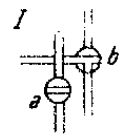
Zu Beginn des Versuches wird der 3 Liter fassende Rundkolben *A* (vgl. Figur) mit der Flüssigkeit gefüllt, die eingedickt werden soll. Dann werden die Quetschhähne *d* und *e* geschlossen und die Wasserstrahlpumpe in Betrieb gesetzt. Die Selbststeuerung *S* befindet sich zu Beginn des Versuches in

Stellung II. Infolgedessen saugt das entstehende Vakuum die Luft durch die Leitung *b*, den Kolben *B* und die Leitung *a* hindurch und gleichzeitig die in *A* befindliche Lösung in *B* hinein. Sobald die Heberleitung *a* mit Flüssigkeit gefüllt ist,

Eindampfapparat. Maßstab 1 : 20.



Stellung der Hähne:



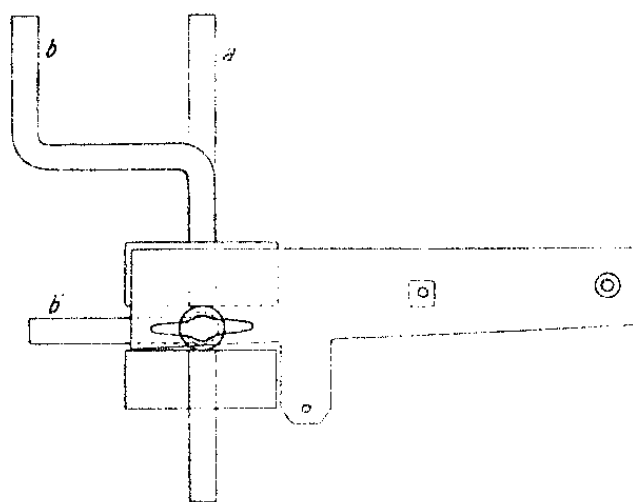
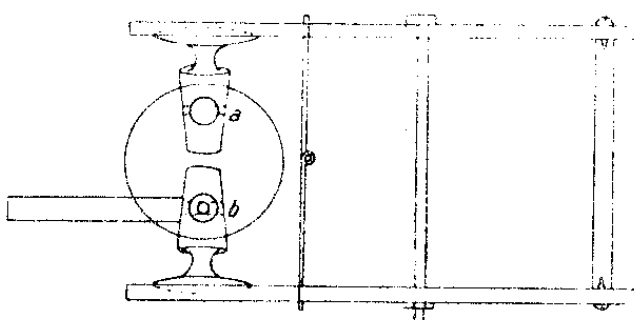
wird der Quetschhahn *d* geöffnet, so daß jetzt auf der ganzen Apparatur gleichmäßiges Vakuum liegt.

Die Lösung wird nun infolge ihrer eigenen Schwere aus dem Kolben *A* durch die Leitung *a* weiter in den Kolben *B* hinabgehebert, bis der Kolben *B* so weit gefüllt ist, daß er durch sein Übergewicht das Gegengewicht *G* überwindet. In diesem Augenblick geht die Selbststeuerung in die Lage *I*

über, indem sich gleichzeitig die Hähne der Leitungen *a* und *b* um 90° drehen. Der Hahn *a* wird dadurch geschlossen, während der Hahn *b* den Kolben *B* gegen das Vakuum absperrt und ihn gleichzeitig mit der Kohlensäure-Quelle verbindet. Infolgedessen wird das in *B* herrschende Vakuum durch einen Kohlensäure-Druck von einer Atmosphäre ersetzt. Dieser drückt

Zeichnung der Hähne *a* und *b* des Eindampfapparats. Maßstab 1:4.

Ansicht von oben.



Ansicht von der Seite.

die jetzt in *B* vorhandene Flüssigkeit in die Leitung *c*. Nun wird der Quetschhahn *e* so weit geöffnet, daß in der Sekunde 2—3 Tropfen der Flüssigkeit in die Eindampfschlange *E* hineintropfen. Diese Tropfen durchfließen die Schlange, die durch die Warmwasserheizungsanlage *h, f'* auf etwa 40° gehalten wird und im Vakuum liegt. Infolgedessen verdampft hier der größte Teil der Flüssigkeit.

Der Rest der Lösung fließt wieder in den Kolben *A* hinab. Das Destillat wird durch den Kühler *K* kondensiert und tropft in den Kolben *C*. Dieser Vorgang läuft nun so lange ungestört weiter, bis die Flüssigkeit aus dem Kolben *B* so weit abgesogen ist, daß jetzt das Gegengewicht *G* über den Kolben *B* das Übergewicht bekommt.

Dann geht die Selbststeuerung *S* in die Lage *II* über, wodurch die Hähne *a* und *b* wieder die Anfangsstellung einnehmen. Infolgedessen wird der Kolben *B* jetzt durch die Leitung *a* wieder mit dem Kolben *A* verbunden, während der Hahn *b* bewirkt, daß der Kolben *B* jetzt an Stelle der Kohlensäure-Quelle wieder mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird. Da im ersten Augenblick nach dem Umschlagen der Steuerung in *B* gegenüber *A* noch ein Überdruck herrscht, würde dieser die Flüssigkeitssäule in der Heberleitung *a* zurückdrücken. Um dies zu verhindern, ist in die Leitung *a* noch ein Rückschlagventil *r* eingebaut. Sobald sich der in *A* und *B* herrschende Druckunterschied ausgeglichen hat, hebt die in *a* befindliche Flüssigkeitssäule die bereits etwas eingeeengte Lösung aus dem Kolben *A* wieder in den Kolben *B* hinein, bis *B* gefüllt ist. Dann beginnt der Kreislauf von neuem.

Verrückt man das Gegengewicht *G* auf der Laufschiene *l* und reguliert das Gewicht von *G* ein, so läßt sich die Menge der Lösung in *B*, die ein Umschlagen der Steuerung bewirkt, innerhalb weiter Grenzen verschieben. Ein Versetzen des Gegengewichtes in der einen Richtung (in der Figur nach links) hat zur Folge, daß der Umschlag erst durch eine größere Flüssigkeitsmenge *B* hervorgerufen wird, während beim Versetzen des Gegengewichtes in der entgegengesetzten Richtung die zum Umschlag der Steuerung nötige Flüssigkeitsmenge abnimmt.

Der in der Warmwasserleitung eingebaute Thermoregulator ist der Übersichtlichkeit halber nicht mit in die Figur eingezeichnet. Er befindet sich in dem Heizgefäß *h* und ist durch die Gasleitung mit dem Brenner *g* verbunden.

Da die Anordnung der beiden Hähne *a* und *b*, die mit den entsprechenden Leitungen *a* und *b* verbunden sind, in der Hauptzeichnung nicht genügend zum Ausdruck kommt, sind die Hähne in etwas größerem Maßstab nochmals besonders gezeichnet.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität.

Über Grignardierungen bei Gegenwart von Wasser.

Von

Hans Schmalfuß und Max Wetzel.

(Eingegangen am 27. Oktober 1924.)

Es ist im allgemeinen die Ansicht verbreitet, daß bei Grignardierungen Feuchtigkeit unbedingt ferngehalten werden muß. So steht z. B. in den Methoden der organischen Chemie von Houben-Weyl, 2. Aufl. 1923, Bd. III, S. 61, zu lesen: „Es sei hier von vornherein bemerkt, daß bei ihrer (der gemischten Organo-Magnesiumverbindungen) Darstellung und(!) Umsetzung mit sehr gut getrockneten Reagenzien und in absolut trockenen Gefäßen gearbeitet werden muß.“¹⁾

Diese weit verbreitete Ansicht ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Ergebnisse der Untersuchungen von R. Meyer und K. Tögel über den schädlichen Einfluß von Wasser bei der Darstellung von Benzoesäure²⁾ verallgemeinert worden sind.

Wir machten nun im Gegensatz hierzu die Beobachtung, daß in einem Versuch, mit feuchtem Äther aus Benzophenon das Diphenylmethylcarbinol herzustellen, die Ausbeute unerwartet gut war. Sie betrug nämlich 98%.

Wir entschlossen uns daher, den Einfluß von Wasser auf die Ausbeute näher zu studieren. Wie wir nachweisen konnten, läßt sich mit ungetrocknetem Äther in einer nicht besonders getrockneten Apparatur ein vorzügliches Grignard-Reagens darstellen. Nur zur Einleitung der Reaktion benutzten wir, um nicht unnötig lange warten zu müssen, wenige Kubikzentimeter getrockneten Äthers.

¹⁾ Vgl. auch Meyer-Jacobson, I¹, 459 (1922) und Gattermann, Praxis d. org. Chemikers (1923), 325.

²⁾ Ann. Chem. 347, 55 (1906).

Bei vergleichenden Versuchen, in denen Methylmagnesiumchlorid¹⁾ und Äthylmagnesiumbromid auf Benzoesäureäthylester einwirkten, ergab sich, daß die Ausbeuten durch Feuchtigkeit des Äthers nicht verschlechtert werden, wenn so viel Grignard-Reagens überschüssig vorhanden war, wie durch die Feuchtigkeit zerstört wird.

Auch sind die erhaltenen Produkte analysiert und in jeder Hinsicht denen gleichwertig, die unter Feuchtigkeitsausschluß erhalten wurden. (Die Ausbeute war in den beiden von uns angestellten Versuchen mit Äthylbromid und Benzoesäureäthylester (vgl. Versuch 3 und 4) sogar erheblich besser, als wir feuchten Äther verwandten. Worauf diese Steigerung der Ausbeute hier im einzelnen beruhte, haben wir noch nicht festgestellt.)

Benzoesäureäthylester

Vers. Nr.	grignardiert mit	Ausbeute ²⁾	Refraktion	Dichte	Molekularrefraktion	Siedep.
1	Methylchlorid Äther: trocken	37% d. Th. Phenyl- dimethyl- carbinol	$n_D^{20} = 1,5197$	$d_4^{20} = 0,9939$	gef. 41,62 ber. 41,69	95° 13 mm
2	Methylchlorid Äther: naß	38% d. Th. Phenyl- dimethyl- carbinol	$n_D^{20} = 1,5213$	$d_4^{20} = 0,9958$	gef. 41,65 ber. 41,69	96° 14,5 mm
3	Äthylbromid Äther: trocken	53% d. Th. Phenyl- diäthyl- carbinol	$n_D^{20} = 1,5146$	$d_4^{20} = 0,9750$	gef. 50,75 ber. 50,92	109–110° 13,5 mm
4	Äthylbromid Äther: naß	64% d. Th. Phenyl- diäthyl- carbinol	$n_D^{20} = 1,5146$	$d_4^{20} = 0,9759$	gef. 50,70 ber. 50,92	109–110° 13,5 mm

¹⁾ H. Schmalfuß, Inaugural-Dissertation, Hamburg 1921, S. 46, ferner D.R.P. Kl. 12 o 2 Nr. 374368 vom 31. 1. 1922 (Chem. Zentralbl. 1923, IV, 721) und dies Journ. 108, 88 (1924): Über ein neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen; vgl. auch noch: Maria Bredt-Savelsberg, dies Journ. 107, 68, 71 (1924).

²⁾ Mittlere Ausbeuten zeigen besser Schwankungen nach beiden Seiten hin als sehr gute. Deshalb vermieden wir einen Überschuß an Grignard-Reagens und stellten nur das Wasser des vorher mit Wasser durchgeschüttelten und dann destillierten Äthers mit in Rechnung.

Bei dem letzten Versuch mit Äthylbromid wurde auf je ein Mol Magnesium je ein Liter feuchten Äthers verwandt, der nach J. Wade und H. Finnmöre¹⁾ im Höchstfall 9,36 g Wasser gelöst enthält.

Wendet man Methylchlorid an, so empfiehlt es sich, das Grignard-Reagens noch mit wenig getrocknetem Äther herzustellen, weil der Niederschlag sich sonst leicht zusammenballt und das Magnesium umschließt. Später kann auch hier mit feuchtem Äther verdünnt werden.

Arbeitet man mit feuchtem Äther, so fallen die umständlichen Vorbereitungen fort, auch wird die Apparatur wesentlich einfacher.

Es liegt uns fern, diese Versuche zu verallgemeinern, wenn wir auch glauben, daß in ähnlichen Fällen Ähnliches gelten wird. Die Versuche sollen nur zeigen, daß in gewissen Fällen die Feuchtigkeit nicht unbedingt ferngehalten zu werden braucht.

Es ist natürlich selbstverständlich und berührt die prinzipielle Frage nicht, daß der Verlust an Grignard-Reagens, den das Wasser herbeiführt, wie schon gesagt, durch einen Überschuß an Reagens auszugleichen ist. Der nötige Überschuß läßt sich leicht berechnen, wenn berücksichtigt wird, daß höchstens 1,3 g Wasser in 100 ccm Äther löslich sind²⁾ und daß das Molekül des Wassers zwei aktive Wasserstoffatome besitzt.

¹⁾ Soc. 95, 1849 (1909).

²⁾ J. Wade u. H. Finnmöre, Soc. 95, 1849 (1909).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.

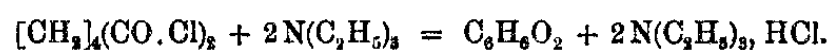
Über die Einwirkung von Triäthylamin auf die Chloride der Adipinsäure und β -Methyl-adipinsäure.¹⁾

Von

E. Wedekind, M. Miller und Cl. Weinand.

(Eingegangen am 22. Oktober 1924.)

Die bisherigen Versuche, die Erfahrungen mit der „Tertiärbasenreaktion“ auf Chloride der Dicarbonsäuren zu übertragen, waren nicht ermutigend; weder mit Malonylchlorid noch mit Succinylchlorid konnten durch Umsetzung mit starken tertiären Basen charakteristische Kondensationsprodukte erhalten werden.²⁾ Da von den homologen fetten Dicarbonsäuren die Adipinsäure am leichtesten zugänglich ist und ihr Chlorid einheitlich und von normaler Struktur³⁾ ist, prüften wir zunächst dieses auf sein Verhalten gegen Triäthylamin und Pyridin. Die Umsetzung mit Triäthylamin erfolgt sehr heftig unter nahezu quantitativer Abspaltung von Chlorwasserstoff, entsprechend der Gleichung:



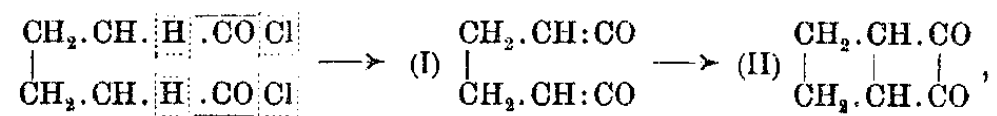
Die Isolierung und Reindarstellung des der erwarteten Bruttoformel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ entsprechenden Kondensationsproduktes stieß indessen auf Schwierigkeiten; die Reinausbeute ist sehr gering. Die Mol.-Gewichtsbestimmung zeigte, daß die Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ zu verdoppeln ist, während die durch Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung ermittelte Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ des durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin ent-

¹⁾ Studien über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden, XI. Mitteilung.

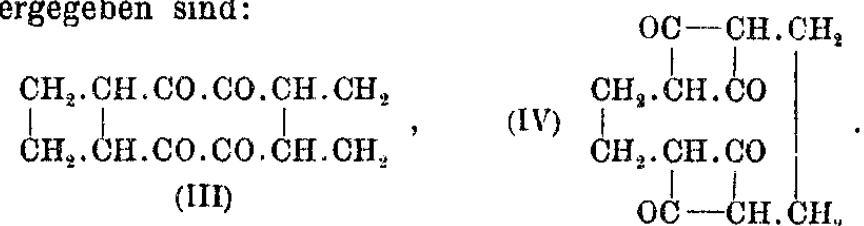
²⁾ Vgl. W. Weisswange, Inaug.-Dissertation, Tübingen 1904.

³⁾ L. Etaix, Ann. chim. phys. [7] 9, 356 ff. (1896).

stehenden Phenylhydrazons auf Vorliegen eines Diketons hinwies. Dieses hat gesättigten Charakter und muß cyclischer Natur sein, denn der geringe Wasserstoffgehalt läßt eine offene gesättigte Kette nicht zu. Da nach dem ganzen Verhalten der neuen Verbindung auch kein heterocyclisches System (Pyrononring) vorliegen kann, so bleiben nur carbocyclische Formeln übrig. Hier beginnen aber die Schwierigkeiten, die trotz erneuter Bearbeitung des Problems nicht ganz überwunden werden konnten. Wenn man auf Grund der bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiete die Annahme macht, daß auch bei Chloriden von Dicarbonsäuren die α -Wasserstoffatome mit Chlor als Chlorwasserstoff austreten, so bestände der primäre Vorgang in der Bildung eines Diketens (I), das sich aber nicht in das zunächst vielleicht zu erwartende bicyclische System (II) umwandelt:



sondern eine dimere Zusammenlagerung erleidet. Die Schwierigkeit besteht in der Entscheidung bzw. dem Beweise dafür, wie die beiden Diketen-Mole unter Ausgleich der Doppelbindungen zusammentreten. In Betracht kommen zwei Möglichkeiten, die in den nachstehenden Formelbildern (III) und (IV) wiedergegeben sind:



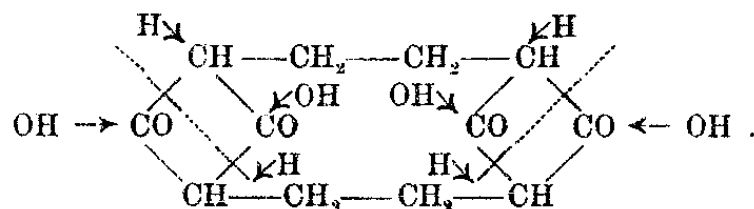
Gegen die Formel III spricht die Farblosigkeit der Verbindung (ein zweifaches 1,2-Diketon sollte deutlich gelb gefärbt sein), sowie das Ausbleiben der üblichen Reaktionen, die auf 1,2-Diketone ansprechen. Mit der Formel IV scheint zunächst die Tatsache nicht vereinbar zu sein, daß von den vier Ketogruppen nur zwei — auch bei Anwendung eines starken Überschusses von Phenylhydrazin — reagieren; aber man kann sich gut vorstellen, daß die beiden Ketogruppen im Innern des peripheren Ringsystems — durch sterische Hinderung — vor dem Angriff des Phenylhydrazins geschützt sind. Immer-

hin erschien es sehr wünschenswert, die hier vorgeschlagene Konstitutionsformel des Kondensationsproduktes aus Adipinsäurechlorid möglichst durch die Ergebnisse eines oxydativen Abbaus zu stützen. Orientierende Versuche lehrten, daß hierfür nur Hydroperoxyd bzw. Natriumperoxyd in Betracht kam. Mit beiden Oxydationsmitteln geht die Verbindung unter deutlicher Wärmeentwicklung in Lösung unter Bildung einer farblosen krystallisierten Säure vom Schmp. 171° , welche der empirischen Formel $C_{10}H_{14}O_4$ entspricht und sich als zweibasisch erwies; sie enthält also zwei Kohlenstoffatome weniger, als das Ausgangsmaterial vom Schmp. 141° , ließ sich aber mit einer bereits beschriebenen Säure von dieser Zusammensetzung nicht identifizieren. Anhaltspunkte für die Konstitution dieser zweibasischen Säure ließen sich nicht gewinnen, da Versuche zu einem weiteren oxydativen Abbau zu Gemischen von Säuren führten, die sich nicht voneinander trennen ließen. Wie sich erst nach Wiederaufnahme der ganzen Aufgabe zeigte, bildet sich bei der Oxydation des Kondensationsproduktes vom Schmp. 141° mit Hydroperoxyd noch ein wasserlösliches Nebenprodukt, das bei $81-82^{\circ}$ schmilzt und ebenfalls eine Säure ist; sie ist durch Permanganat nicht weiter oxydierbar, konnte aber aus Materialmangel nicht weiter untersucht werden.

Endlich wurde versucht, das aus Adipinsäurechlorid erhaltene Keton nach der bekannten Methode von Clemmensen zu reduzieren, um so zu dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zu gelangen; dabei trat aber in dem stark salzsauren Medium eine hydrolytische Aufspaltung zu Adipinsäure ein, die dann auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure allein festgestellt werden konnte.

Wir müssen uns somit damit begnügen, die obige Formel IV als die einzige z. Zt. in Betracht kommende wahrscheinlich gemacht zu haben. Baut man dieselbe, um in die Spannungsverhältnisse Einblick zu gewinnen, mit Hilfe von Baeyerschen Kohlenstoffmodellen auf, so erhält man bei der Projektion dieses Modelles auf die Ebene des Papiers folgendes Bild¹⁾:

¹⁾ Am Modell erkennt man auch besser, als in der Projektion, daß die beiden inneren Ketogruppen wegen ihrer räumlichen Nähe an der Reaktion mit Phenylhydrazin behindert sind, und somit die an sich zu erwartende Bildung eines Tetrahydrazons ausbleibt (s. o.).



Die Spannungsverhältnisse des peripheren Zahnringes sind die normalen, d. h. verhältnismäßig gering, während für die beiden eingeschlossenen Vierringe die bekannte Spannung nach der Baeyerschen Theorie vorhanden ist. Die Gesamtspannung dieses tricyclischen Systems verrät sich in einleuchtender Weise durch die verhältnismäßig leichte hydrolytische Spaltung in zwei Molen Adipinsäure, welche, wie im Formelbild angedeutet, symmetrisch an den beiden Vierringen einsetzt. Eine ähnliche Aufspaltung des Vierrings hat Staudinger¹⁾ beim Dicumpho-cyclobutandion beobachtet.

Das Produkt der Chlorwasserstoffentziehung aus Adipinsäurechlorid wäre danach als Cyclodekan-bis-cyclobutandion zu bezeichnen. Pyridin führt nicht zu diesem Produkt (vgl. Versuchsteil).

Merkwürdigerweise bleibt die hier geschilderte eigenartige Kondensation bei dem ebenfalls leicht zugänglichen Homologen, dem Chlorid der β -Methyl-adipinsäure, aus. Die Einwirkung von Triäthylamin liefert zwar ebenfalls fast quantitativ das Hydrochlorid dieser Base, aber trotz sorgfältigstem Fernhalten jeder Spur von Feuchtigkeit und trotz mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen ließ sich als Reaktionsprodukt lediglich das bisher unbekannte Anhydrid der β -Methyl-adipinsäure feststellen. Um wenigstens auch hier das vorübergehende Auftreten des zu erwartenden Diketens (analog Formel I) nachzuweisen, ließen wir das Reaktionsgemisch nach vollendeter Umsetzung — kontrolliert durch die gewogene Menge des gebildeten Triäthylamin-hydrochlorids — sofort auf absoluten Alkohol einwirken: hierbei entstand der erwartete β -Methyl-adipinsäure-äthylester in einer Ausbeute, welche der Menge Diketen entspricht, die sich primär bildet.

¹⁾ Vgl. Ber. 53, 1110 (1920); etwas schwieriger geht die hydrolytische Spaltung des Sechsrings im Dinorcampho-cyclohexadion vor sich (vgl. E. Wedekind und Cl. Weinand, Ber. 55, 946 (1922)).

Die Umsetzung des β -Methyl-adipinsäurechlorids mit Triäthylamin verläuft wesentlich träger, als im Falle des Adipinsäurechlorids. Hier bestätigen sich die Erfahrungen, die früher mit Monocarbonsäurechloriden gemacht wurden: nur wenn die Reaktion mit den Tertiärbasen schnell und heftig verläuft, lassen sich Polymerisationsprodukte der primär anzunehmenden Ketene fassen, andernfalls geben diese mit den geringsten Mengen Feuchtigkeit, die sich bei der weiteren Verarbeitung trotz aller Sorgfalt nicht ausschließen lassen, die betreffenden Säureanhydride.

Adipinsäurechlorid setzt sich unter dem Einfluß von Zinkspänen mit Äther zu Adipinsäurediäthylester um, entsprechend der Bildung von Benzoesäureäthylester aus Benzoylchlorid und Äther in Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid.¹⁾

Beschreibung der Versuche.

Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion.

In einem mit Rückflußkühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben von 1 Liter Inhalt wurde zu 55,5 g Triäthylamin — verdünnt mit 200 g gut getrocknetem Benzol — 50 g Adipylchlorid — ebenfalls in benzolischer Lösung — allmählich mit Hilfe eines Tropftrichters unter gutem Umschütteln eingetragen. Schon bei Zusatz vom ersten Tropfen Säurechlorid fand unter Zischen äußerst heftige Reaktion statt, so daß der Kolben stark gekühlt werden mußte. Nach eintägigem Stehen wurde die stark gelbbraun gefärbte Masse abgenutscht, mit absolutem Äther und Benzol nachgewaschen und im Soxhletapparat mit Benzol extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos abtropfte. Der Rückstand wurde in Wasser vollständig gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die getrocknete, beinahe ganz farblose Masse zeigte den Schmp. 253° und wog 73 g; die Theorie verlangt 75,5 g salzsaures Triäthylamin, das sind 97 % Ausbeute.

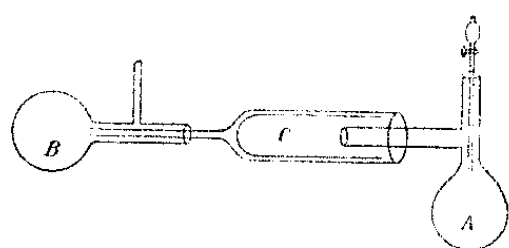
Von den beiden erhaltenen Benzollösungen wurde jede für sich im Vakuumexsiccator über Paraffin verdunstet. Es

¹⁾ Vgl. E. Wedekind u. J. Haeussermann, Ber. 34, 2082 (1901).

hinterblieb eine dicke, braunschwarze Masse, aus der sich keine Krystalle abschieden, die aber auf Zusatz von Ligroin oder Äther einen festen Körper ausfallen ließ, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther von schmieriger Beschaffenheit war. Nach dem Abpressen auf Ton erhielten wir ein grünlichweißes Pulver, unlöslich in Ligroin, Äther und in Wasser, leicht löslich aber in Benzol, Toluol und Eisessig.

Die Ausbeute am Kondensationsprodukt war zwar befriedigend; dieses war aber amorph und alle Bemühungen, es krystallin zu erhalten, waren vergeblich. Zudem war der Schmelzpunkt sehr unscharf (Zersetzung unter Aufschäumen zwischen 80—100°). Im Exsiccator über Schwefelsäure ist der Körper zwar beständig, beim Liegen an der Luft wird er aber schmierig unter Umwandlung in eine harzartige Masse. Die Prüfung auf Halogen und Stickstoff verlief negativ. Diese Beobachtungen veranlaßten uns, in den weiteren Versuchen sämtliche Operationen unter vollständigem Abschluß der Luft vorzunehmen, und das erhaltene Rohprodukt sofort im Vakuum zu destillieren.

Hierzu bedienten wir uns folgender Vorrichtung:



Die Apparatur besteht aus einem Fraktionskolben *A* von $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt mit einer mindestens 2 cm weiten Ansatzröhre, welche in einen unten verengten Glaszylinder *C* reicht, in dem sich eine gut anliegende Soxhlethülse befindet zur Aufnahme des Triäthylaminchlorhydrats. Der unten verengte Glaszylinder *C* reicht in einen Fraktionskolben *B* von $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt, der zur Aufnahme der Benzollösung dient, in der sich das Kondensationsprodukt vorfindet.

In dem Kolben *A* wurden zu 31 g Triäthylamin — gelöst in 100 g absolut trockenem Benzol — 28 g Adipinsäurechlorid, ebenfalls in benzolischer Lösung, allmählich mit Hilfe eines Tropftrichters unter gutem Umschütteln zugegeben. Sämtliche Kolben müssen vorher vollständig trocken und die Luft durch einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom verdrängt sein. Da äußerst heftige Reaktion stattfand, so mußte Kolben *A* in eine

Kältemischung gestellt werden. Nach Zugabe des Säurechlorids erhielten wir eine gelbbraun gefärbte Masse, die wir einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließen. Sowohl während der Zeit des Stehens, als auch während der Einwirkung, ließen wir einen scharf getrockneten Wasserstoffstrom durch den Apparat gehen. Hernach wurde der Tropftrichter abgenommen und der Kolben *A* mit einem Kork, in dem sich eine Chlorcalciumröhre befindet, gut verschlossen und die ganze Apparatur so gestellt, daß Kolben *A* oben und Kolben *B* sich unten befinden; durch geeignetes Umschwenken kann man jetzt die ganze Masse leicht in den Zylinder *C* spülen.

Nachdem wir mehreremals mit heißem Benzol ausgewaschen hatten, hinterblieb im Zylinder *C* das salzsaure Triäthylamin nur noch ganz schwach gelb gefärbt zurück, während eine stark gelbbraun gefärbte Benzollösung durch das Soxhletfilter in den Kolben *B* filtriert war. Das Triäthylaminchlorhydrat wurde dann im Trockenschrank getrocknet, um es von noch anhaftendem Benzol zu befreien, dann in Wasser aufgelöst, wobei alles in Lösung ging, auf dem Wasserbad eingedampft, bei 120° getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug 40,8 g salzsaures Triäthylamin, während 42,2 g verlangt sind, d. s. 96 % der Theorie.

Die stark gefärbte Benzollösung wurde bei vermindertem Druck vom größten Teil des Lösungsmittels befreit, rasch in einen trockenen Fraktionskolben, der mit Wasserstoff gefüllt war, umgegossen und in kleinen Portionen im Vakuum destilliert, indem man durch die Capillare des Fraktionskolbens Wasserstoff nachströmen ließ. Es destillierte bei 10—15 mm Druck zwischen 200 und 210° eine beinahe farblose Flüssigkeit über. Dieselbe erstarrte meist schon im Ansatzrohr des Fraktionskolbens, weshalb man sich bei dieser Destillation zweckmäßig eines Säbelkolbens bedient. Auf Ton gepreßt, war der beinahe farblose Körper, der mit einer gelblichbraunen Masse durchsetzt war, von schmieriger Beschaffenheit. Das Kondensationsprodukt wurde daher mit Äther behandelt, wodurch die schmierigen Anteile entfernt wurden, während eine beinahe farblose feste Krystallmasse zurückblieb, die nach dem Lösen in Benzol und kurzem Erwärmen mit Tierkohle beim Verdunsten des Benzols im Vakuumexsiccator über Paraffin

fast farblose Krystalle hinterließ, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Benzol und Äther den Schmp. 141 bis 142° zeigten.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus heißem Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt hatte sich nicht geändert. Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, ferner in Sodalösung und in Alkalilauge, löslich dagegen in Benzol, Toluol, Eisessig und Alkohol; ferner löst es sich allmählich vollständig in starker Salzsäure.

Die Ausbeute ist sehr schlecht. Aus 30 g Adipylchlorid erhielten wir durchschnittlich 2–3 g Kondensationsprodukt, d. s. 10–15 %. Die Ausbeute wird hauptsächlich durch eine Verkohlung der Substanz bei der Destillation herabgedrückt. Die Verkohlung läßt sich auch dann nicht vermeiden, wenn man ganz kleine Portionen im Hochvakuum bei 0,1–0,2 mm destilliert.

Die Verbindung enthielt weder Stickstoff noch Halogen.

0,2342 g gaben 0,5596 g CO₂ und 0,1145 g H₂O.

0,3241 g „ 0,7786 g CO₂ „ 0,1594 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₈ O ₂ :		Gefunden:	
C	65,45	65,18	65,54 %
H	5,45	5,43	5,46 „

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) 0,1288 g bzw. 0,3275 g in 17 g Benzol: $\Delta = 0,196^\circ$ bzw. $0,458^\circ$.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₄ :		Gefunden:
Mol.-Gew.	220	190 bzw. 220

Mol.-Gew.-Bestimmung im Eykmannschen Apparat 0,1776 g bzw. 0,3748 g in 10,85 g Phenol: $\Delta = 0,5^\circ$ bzw. $1,2^\circ$.

Berechnet:		Gefunden:
Mol.-Gew.	220	234 bzw. 216.

Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Cyclodekan-bis-cyclobutan-dion.

2 g obiger Verbindung wurden mit 5 g Phenylhydrazin (4 Mole) versetzt und drei Stunden lang auf dem gelinde siedenden Wasserbade erwärmt, bis der Körper vollständig in Lösung gegangen war. Dabei entstand eine rotbraun gefärbte, dicke Reaktionsmasse, die beim Stehen in der Kälte allmählich fest wurde. Dieselbe wurde mit 50 g kaltem Wasser und wenig

Essigsäure versetzt, wobei ein gelblichweißer Körper ausfiel, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Essigsäure schmierige Beschaffenheit zeigte. Mit Äther übergossen, schied sich eine gelblichweiße Krystallmasse aus, die sich körnig anfühlte, nicht schmierig war und nach dem Trocknen auf Ton sich bei 145° zersetzte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Aceton schmilzt das Phenylhydrazon unscharf gegen $158-160^{\circ}$. Nach nochmaligem Lösen in Pyridin und Fällen mit Ligroin in der Kälte erhielten wir 1,5 g (50% Ausbeute) eines weißen krystallinischen Körpers, der den Schmp. $182-184^{\circ}$ zeigte.

0,1232 g gaben 0,3231 g CO_2 und 0,0710 g H_2O .
 0,1223 g „ 0,3234 g CO_2 „ 0,0700 g H_2O .
 0,1045 g „ 13,6 ccm N bei 20° und 730 mm.
 0,0900 g „ 11 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$:		Gefunden:	
C	72,00	71,67	72,11 %
H	6,00	6,40	6,35 „
N	14,00	14,35	14,45 „

Mol.-Gew.-Bestimmung (ebullioskopisch). 0,1235 g bzw. 0,3106 g in 20 g Aceton, $\Delta = 0,027^{\circ}$ bzw. $0,07^{\circ}$.

Berechnet:		Gefunden:	
Mol.-Gew.	400	382	bzw. 372.

Das Hydrazon ist außer in Benzol, Aceton, Pyridin auch leicht löslich in Methyl- und in Äthylalkohol, ferner in Chloroform und in Eisessig, unlöslich dagegen in Äther und Ligroin. Die Lösung des Phenylhydrazons in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Ferrichlorid bzw. Kaliumbichromat charakteristische Färbungen. Auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Phenylhydrazin konnte kein weiteres Reaktionsprodukt — das erwartete Tetraphenylhydrazon — gefaßt werden: das ätherische Filtrat vom Dihydrazon war rotbraun gefärbt und hinterließ nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers eine zähe, rotbraune, kolophonumartige Masse in sehr geringer Ausbeute, die nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Das von uns erhaltene Dihydrazon gab nicht einwandfrei die v. Pechmannsche Osazonreaktion, ebenso läßt sich mit o-Phenylendiamin kein Kondensationsprodukt gewinnen.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cyclodekan-
bis-cyclobutan-dion.

2 g obiger Verbindung wurden in 20 g Perhydrol, das mit einigen Tropfen Alkalilauge versetzt war, allmählich eingetragen. Unter stürmischer Gasentwicklung und ziemlich großer Erwärmung ging der Körper alsbald in Lösung. Nach dreistündigem Stehen wurde die klare Lösung unter Kühlung angesäuert, wobei sofort ein weißer krystallinischer Körper in erheblicher Menge ausfiel. Wir ließen einige Stunden in der Kälte stehen und saugten dann ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser und etwas Tierkohle erhielten wir eine beinahe farblose Krystallmasse vom Schmp. 170—171°. Die Ausbeute betrug nach einmaligem Umkrystallisieren 1,1 bis 1,2 g. Die Mutterlauge hinterließ nach dem Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade nur noch eine ganz unbedeutende Menge der Säure. Statt mit Perhydrol ist die Reaktion auch mit Natriumsuperoxyd ausführbar. Zu diesem Zwecke übergießt man die Substanz mit der zehnfachen Menge Wasser und trägt allmählich unter beständigem Umrühren mit einem Glasstab 5,0 g Natriumsuperoxyd ein. Unter starker Erwärmung und Gasentwicklung ging die Substanz sofort in Lösung, aus der das Natriumsalz der Säure allmählich auskrystallisiert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure unter guter Abkühlung erhielten wir dann die Säure selbst.

0,0975 g gaben 0,2158 g CO₂ und 0,0564 g H₂O.

0,1177 g „ 0,2590 g CO₂ „ 0,0666 g H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:	
C	60,60	60,36	60,13 %
H	7,00	6,49	6,38 „

Mol.-Gew.-Bestimmung (ebullioskopisch). 0,1230 g bzw. 0,2220 g in 20 g Aceton, $\Delta = 0,055^\circ$ bzw. $0,09^\circ$.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₄ :		Gefunden:
Mol.-Gew.	198	187 bzw. 206.

Titration: 0,5113 g verbrauchten 44,1 cem n/10-KOH, entspr. 0,2598 g KOH (ber. für eine zweibasische Säure C₁₀H₁₄O₄ 0,2890 g KOH).

Die Säure vom Schmp. 171° läßt nach dem Lösen in sehr konzentrierter Kalilauge ein schön krystallisiertes Kaliumsalz ausfallen; sie löst sich leicht in heißem Wasser, in Methyl-

und in Äthylalkohol, sowie in Aceton. Unlöslich ist die Säure in Benzol, Äther, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Wenn man das Ammonsalz der Säure, erhalten durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak, mit Lösungen von Bleiacetat, Bariumchlorid, Calciumchlorid, Zinkacetat, Quecksilberchlorid zusammenbringt, so erhält man Niederschläge der betreffenden Salze.

Charakteristisch ist das Bleisalz der Säure, das zunächst farblos ist, dann allmählich hellgrün wird. Dieses Bleisalz löst sich in sehr viel kochendem Wasser; es kann zur Analyse bei 100° getrocknet werden.

0,1495 g gaben 0,1099 g PbSO_4 .

Berechnet für $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4)$:		Gefunden:
Pb	51,11	50,21 %

Die Säure vom Schmp. 171° wird von Ozon unter den üblichen Versuchsbedingungen nicht angegriffen, wohl aber von Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung beim Kochen: Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man nach dem Ausäthern der angesäuerten Lösung eine schmierige Krystallmasse, die sich zwar aus Benzol-Ligroin umkrystallisieren läßt, aber trotz oft wiederholter Krystallisationen nicht zu einem einheitlichen Produkt führte.

Der nach dem Abfiltrieren der Säure vom Schmp. 177° erhaltenen Mutterlauge (s. o.) kann nach neueren Versuchen von Cl. Weinand ein Nebenprodukt durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entzogen werden, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol konstant bei 81—82° schmilzt. Es ist ebenfalls eine Säure, welche in Äther, Alkohol und Benzol löslich ist, aber weder Brom addiert noch Permanganat entfärbt.

0,1203 g gaben 0,1687 g CO_2 und 0,0586 g H_2O .

0,1030 g „ 0,1742 g CO_2 „ 0,0616 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$:		Gefunden:	
C	44,4	44,99	44,91 %
H	6,2	6,41	6,52 „

Die Mol.-Gewichtsbestimmungen ergaben Werte, die nicht befriedigend übereinstimmten. Das Silbersalz ist außerordentlich veränderlich.

Verhalten des Cyclodekan-bis-cyclobutan-dions beim Reduzieren nach Clemmensen und gegen heiße konzentrierte Salzsäure.

2 g Diketon wurden mit 40 g amalgamiertem Zink und 70 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 erhitzt, bis sich das Zink fast ganz gelöst hatte. Nach dem Erkalten blieb die Lösung klar. Nach dem Verdünnen mit Wasser und mehrmaligem Ausäthern hinterläßt der verdampfte Äther eine farblose Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt der Adipinsäure (151°) zeigt. Ein Versuch mit konzentrierter Salzsäure allein führte bereits nach 1/2 stündigem Erhitzen zu demselben Resultat.

Das Diketon läßt sich mittels Palladium nicht katalytisch hydrieren; dasselbe gilt von der Säure vom Schmp. 171°.

Adipylchlorid und Pyridin.

Zu 16 g destilliertem und getrocknetem Pyridin — gelöst in 50 g Benzol — läßt man unter Kühlung mit Eis durch einen mit Chlorcalciumrohr versehenen Tropftrichter 18 g Adipylchlorid unter häufigem Umschütteln des Kolbens allmählich hinzufießen. Die feuchte Luft wurde durch einen gut getrockneten Wasserstoffstrom vertrieben. Schon der erste Tropfen Adipylchlorid erzeugte einen reinweißen Niederschlag von salzsaurem Pyridin. Nach Beendigung der Reaktion erhielten wir eine reinweiße Krystallmasse, die nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und eintägigem Stehen im Wasserstoffstrom filtriert wurde. Die Benzollösung hinterließ nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen ganz geringen öligen Rückstand, der aus Pyridin bestand.

Das feste Kondensationsprodukt wurde mit Wasser digeriert, wobei alles in Lösung ging. Nach eintägigem Stehen schieden sich aus der Lösung farblose Krystalle ab, die sich beim Abkühlen noch stark vermehrten. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Umkrystallisieren aus heißem Wasser erwies sich die Krystallmasse durch den Schmp. 151° als Adipinsäure. Das Filtrat von der Krystallmasse hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine hygroskopische Masse von salzsaurem Pyridin; nach dem Versetzen mit Alkalilauge

könnte das Pyridin durch Wasserdampfdestillation quantitativ wieder gewonnen werden. Das Kondensationsprodukt vom Schmp. 141° , das bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Adipylchlorid entsteht, konnte hier also nicht beobachtet werden.

Einwirkung von Zinkspänen auf Adipylchlorid
in Äther.

In einem trockenen mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben wurden 10 g Adipylchlorid mit 50 g absolutem Äther übergossen und 15 g getrocknete Zinkspäne hinzugefügt. Da nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Reaktion eintrat, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei die ätherische Lösung sich allmählich gelb färbte. Dieselbe wurde nach eintägigem Stehen filtriert, das gebildete Chlorzink mit Petroläther gefällt und das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb eine gelb gefärbte, nicht mehr stechend riechende Flüssigkeit, die bei 20 mm Druck zwischen 240 und 245° überging und sich als Adipinsäurediäthylester erwies. Ausbeute: 60 g, d. s. 60% der Theorie.

0,2030 g gaben 0,4406 g CO_2 und 0,1700 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	59,40	59,19 %
H	8,91	9,30 „

β -Methyl-adipinsäure-anhydrid.

Die Umsetzung von β -Methyladipinsäurechlorid mit Triäthylamin wurde in dem oben beschriebenen Apparat und mit denselben Vorsichtsmaßregeln, wie bei der Verarbeitung von Adipinsäurechlorid vorgenommen. Als Lösungsmittel diente scharf getrocknetes Benzol. 30 g Triäthylamin lieferten 39,2 g salzsaures Salz statt der berechneten 40,7 g, d. s. $96,2\%$. Die unter vermindertem Druck abdestillierten Benzolfiltrate gaben einen Rückstand, der unter 20 mm Druck bei 224 – 288° siedete. Der im Destillationskolben verbleibende Rückstand verkohlte bei weiterem Erhitzen. Das übergegangene gelblich gefärbte Öl sott bei abermaliger Destillation unter 20 mm Druck bei 225 – 227° ; es bildete beim Erkalten eine zähflüssige Masse, die sich als halogen- und stickstofffrei erwies.

0,1928 g gaben 0,4225 g CO_2 und 0,1296 g H_2O .
 0,1447 g „ 0,3142 g CO_2 „ 0,0942 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_8$:		Gefunden:	
C	59,12	59,28	59,22 %
H	7,1	7,32	7,28 „

Um auf primär entstandenes Diketen zu prüfen, wurden in einem besonderen Versuch 10 g Säurechlorid in der oben beschriebenen Weise mit 10,3 g Triäthylamin umgesetzt; nachdem der letzte Tropfen Base zugesetzt war, wurde sofort von dem entstandenen Hydrochlorid in einen an den Apparat luftdicht angeschlossenen Kolben abfiltriert. In diesem befand sich etwa das doppelte Quantum der zur Esterbildung aus dem Diketen berechneten Menge absoluter Alkohol. Einerseits wurde nun das filtrierte Triäthylaminsalz nach dem Trocknen in Wasser gelöst, filtriert, eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (erhalten 13,4 g Hydrochlorid, berechnet 13,9 g = 96,4 % der Theorie). Andererseits wurden die Filtrate nach dem Abtreiben der Lösungsmittel unter gewöhnlichem Druck destilliert; die bei 257° übergehende Hauptfraktion erwies sich als β -Methyladipinsäurediäthylester, während ein kleiner Rückstand bei weiterem Erhitzen verkohlte. Erhalten werden 8,7 g Ester, während 10,8 g zu erwarten gewesen wären, wenn sämtliches angenommenes Diketen (berechnet aus der erhaltenen Menge Triäthylaminhydrochlorid) unverändert mit dem Alkohol zur Umsetzung gekommen wären; 80,6 % Diketen waren also durch Umwandlung in den Ester festgelegt.

Über die reduzierende Wirkung der Organomagnesiumhalogenide.¹⁾

Von

Heinrich Rheinboldt und Hans Roleff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Im Jahre 1921 haben Hess und Rheinboldt²⁾ berichtet, daß Benzaldehyd durch „individuelles“ Äthyl-magnesium-jodid unter Freiwerden von Äthylen quantitativ zu Benzylalkohol reduziert wird, wenn das Reaktionsgemisch in Benzol zum Sieden erhitzt wird. Auch mit den üblichen Grignard-Ätherlösungen konnte unter ähnlichen Bedingungen eine, allerdings weit geringere, Reduktionswirkung erzielt werden. Wir haben diese Reaktion nach drei Richtungen hin weiter verfolgt³⁾, um sowohl den Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute an Reduktionsprodukt, wie die Abhängigkeit der Reduktionswirkung von dem organischen Radikal der Grignard-Verbindung und von der Natur der Carbonylverbindung genauer kennen zu lernen.

Zunächst wurde der Umsatz von Benzaldehyd mit den Ätheraten von Äthyl-, Cyclohexyl- und Isobutyl-magnesiumhalogenid bei verschiedenen Versuchstemperaturen untersucht.

¹⁾ Diese Abhandlung, welche die experimentellen Voraussetzungen zu unserer Mitteilung „Über den Mechanismus der Grignardschen Reaktion“ [Ber. 57, 1921 (1924)] enthält, wurde gleichzeitig mit jener am 4. August 1924 bei den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingereicht. Da sie sich jedoch für die „Berichte“ als zu umfangreich erwies und mir eine erhebliche Kürzung der experimentellen Angaben untunlich erschien, war eine Verzögerung der Veröffentlichung nicht zu vermeiden.

²⁾ Ber. 54, 2043 (1921).

³⁾ H. Roleff, Reduktionserscheinungen bei Grignardschen Reaktionen, Diss. Bonn, April 1924.

Während bei der Einwirkung von Äthyl-magnesium-halogenid auf Benzaldehyd in der Kälte keine oder nur eine sehr geringe Reduktion zu Benzylalkohol stattfindet, wie Schorigin¹⁾ aus dem schwankenden spezifischen Gewicht von Präparaten verschiedener Darstellung schließt, nimmt diese sehr stark zu bei höherer Temperatur. Um vergleichbare Versuchsbedingungen zu schaffen, wurden die Additionsprodukte aus Grignard-Reagens und Aldehyd jeweils genau 60 Minuten in verschieden hoch siedenden Lösungsmitteln erhitzt, und das Verhältnis von Benzylalkohol zu Alkyl-phenyl-carbinol ermittelt.

Durch einstündiges Erhitzen des Additionsproduktes von Benzaldehyd und Äthyl-magnesium-bromid in siedendem Äther wurde ein Gemisch von Carbinolen erhalten, das zu 11% aus Benzylalkohol bestand. Wurde der Äther im Vakuum entfernt und durch Benzol ersetzt, so stieg der Anteil an Reduktionsprodukt auf 22%; in siedendem Toluol verringerte sich jedoch die Ausbeute an Benzylalkohol beträchtlich infolge Bildung von Verharzungsprodukten (17%). Die stärkste Reduktionswirkung wurde erzielt, wenn der Aldehyd unmittelbar in die siedende Grignard-Lösung eingetragen wurde: 34% in siedendem Äther, 40% in siedendem Benzol; bei siedendem Toluol traten wiederum harzige Nebenprodukte auf, die Ausbeute an Benzylalkohol sank auf 27%, lag aber immer noch höher als bei nachherigem Erhitzen in demselben Lösungsmittel. Wurde umgekehrt das Grignard-Reagens in die siedende Ätherlösung des Aldehyds eingetragen, so ergab sich etwa dieselbe Ausbeute an Reduktionsprodukt (32%), ebenso wenn man durch Zugeben von Bromäthyl zu Magnesium und Benzaldehyd in siedendem Äther die Bildung der Organomagnesiumverbindung und ihre Anlagerung an den Aldehyd sich gleichzeitig vollziehen ließ (30%).

Eine dem „individuellen“ Äthyl-magnesium-jodid entsprechende Reduktionswirkung konnte also beim Arbeiten mit dem Ätherat von Äthyl-magnesium-bromid in keinem Falle erzielt werden.²⁾

¹⁾ Ber. 41, 2721 (1908).

²⁾ Ebensowenig mit dem Ätherat von Äthyl-magnesium-jodid.

Wir haben daher versucht, durch längeres Erhitzen die Ausbeute an Benzylalkohol zu steigern: durch zweistündiges Erhitzen des Additionsproduktes in Benzol verdoppelte sich die Ausbeute an Benzylalkohol (42 %), konnte jedoch durch 10 stündiges Erhitzen nicht mehr wesentlich gesteigert werden (44 %).

Auch bei Cyclohexyl-magnesium-chlorid zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Reduktionswirkung von der Temperatur. Zwar entsteht hier bereits in der Kälte eine beträchtliche Menge Reduktionsprodukt (7 %); durch Erhitzen des Additionsproduktes in Äther stieg der Anteil an Benzylalkohol jedoch auf 18 %, in Anisol auf 23 %. Wurde der Benzaldehyd in eine Lösung von Cyclohexyl-magnesium-chlorid in siedendem Benzol eingetragen, so entstanden 57 % Benzylalkohol. Die Ausbeute an Reduktionsprodukt ist also durchweg größer als bei Äthyl-magnesium-bromid; eine quantitative Reduktion konnte auch hier nicht erreicht werden.

Bei Isobutyl-magnesium-bromid prägt sich der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Reduktionswirkung weniger stark aus, da bereits bei gewöhnlicher Temperatur 25 % Reduktionsprodukt erhalten werden. Durch Erhitzen des Additionsproduktes in siedendem Äther stieg die Ausbeute an Benzylalkohol auf 55 %, aber weder durch Erhitzen in Benzol (57 %), noch durch Eintragen des Aldehyds in die siedende Grignard-Ätherlösung (56 %) oder durch Zugabe des Aldehyds zu der Grignard-Verbindung unter siedendem Benzol (58 %) konnte eine über diesen Wert wesentlich hinausgehende Reduktion erzielt werden.

Unsere weiteren Versuche beschäftigen sich mit einigen Ketonen, um die Abhängigkeit der Reduktionswirkung von der Natur der Carbonylverbindung kennen zu lernen.

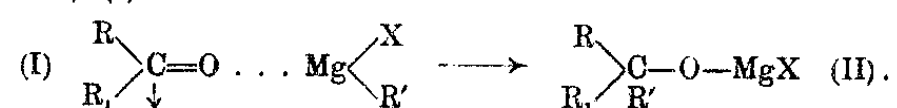
Zunächst stand nach den Angaben von Sabatier und Mailhe¹⁾ zu erwarten, daß durch Einwirkung von Cyclohexyl-magnesium-chlorid auf Benzophenon schon bei gewöhnlicher Temperatur eine quantitative Reduktion zu Benzhydrol erzielt würde. Wir erhielten jedoch weder bei gewöhn-

¹⁾ Compt. rend. 139, 345, 346 (1904); 141, 301 (1905); A. ch. [8] 10, 540 (1907); Bl. [3] 33, 79 (1905).

licher Temperatur, noch sogar beim Erhitzen des Additionsproduktes in Äther oder beim Eintragen des Ketons in die siedende Grignard-Lösung quantitativ Benzhydrol, sondern daneben stets Diphenyl-cyclohexyl-carbinol, das von Sabatier und Mailhe nicht aufgefunden werden konnte. Worauf dieses abweichende Ergebnis zurückzuführen ist, läßt sich infolge Fehlens jeglicher experimenteller Angaben seitens der französischen Autoren nicht ermitteln. Auch bei der Einwirkung auf Cyclohexyl-phenyl-ke-ton erhielten wir neben dem Reduktionsprodukt das tertiäre Carbinol, Dicyclohexyl-phenyl-carbinol.

Wurde dagegen Isobutyl-magnesium-bromid in ätherischer Lösung mit Benzophenon umgesetzt, so erfolgte bereits in der Kälte quantitative Reduktion zu Benzhydrol.¹⁾ Ebenso wurde Phenyl-isobutyl-ke-ton in der Kälte quantitativ zu Phenyl-isobutyl-carbinol reduziert. Bei der Einwirkung von Isobutyl-magnesium-bromid auf Pinakolin erfolgte wiederum keine quantitative Reduktion; bei gewöhnlicher Temperatur wurden 66%, beim Erhitzen des Additionsproduktes in Äther 72% und beim Eintragen des Ketons in die siedende Grignard-Lösung 73% Pinakolinalkohol erhalten.

Die Ergebnisse unserer Versuche ordnen sich zwanglos der Annahme unter, daß das Organomagnesium-halogenid sich primär als Molekülverbindung an die Carbonylgruppe addiert²⁾ (I).



Hierdurch wird einerseits infolge Neuverteilung der Valenzbeträge die Bindung des Radikals R' an das Magnesium gelockert, so daß, unter Abspaltung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs, das Organomagnesium-halogenid in Wasserstoffmagnesium-halogenid $\left(Mg \begin{array}{c} X \\ \diagup \\ H \end{array} \right)$ übergeht. Diese Abspaltung ist abhängig sowohl von der Natur des Radikals R' wie von der

¹⁾ Konowalow, Miller u. Timtschenko erhielten mit tert. Butylbromid und Amylbromid Reduktion zu Benzhydrol mit einer Ausbeute von 88,5%; Chem. Zentralbl. 1906, II, 312.

²⁾ Hess u. Rheinboldt, Ber. 54, 2047 (1921).

Temperatur. Andererseits werden aber durch die Addition an den Carbonyl-Sauerstoff am Carbonyl-Kohlenstoff Valenzbeträge frei¹⁾, welche die Wanderung des Grignard-Radikals R' an den Carbonyl-Kohlenstoff verursachen (II). Und hierin liegt der Grund dafür, daß nicht in allen Fällen eine quantitative Reduktion zu erzielen ist. Nach unseren Versuchen²⁾ kann nämlich nur dann aus dem Radikal R' ein ungesättigter Kohlenwasserstoff abgespalten werden, wenn es am Magnesium sitzt (I); dagegen nicht, wenn das Radikal R' an den Kohlenstoff der Carbonylgruppe gebunden ist (II).

Es verlaufen also nebeneinander zwei Reaktionen, die sich gegenteilig beeinflussen; je schneller die Umlagerung erfolgt, um so weniger Reduktion wird zu erwarten sein. Ist die Carbonylgruppe mit zwei Radikalen R und R₁ verbunden, welche die freien Carbonyl-Valenzen im wesentlichen für sich beanspruchen, so wird die Umlagerung sehr langsam erfolgen, die Reduktion überwiegt. Hierin dokumentiert sich der Einfluß der Carbonylverbindung auf die Reduktionsreaktion, wobei selbstverständlich auch sterische Einflüsse von Bedeutung sind.³⁾ Andererseits wird die Umlagerung beschleunigt werden, wenn eine weitere Koordinationsstelle des Magnesiums durch Äther eingenommen wird, wodurch sich erklärt, daß die Ätherate der Grignard-Verbindungen unter denselben Bedingungen weit weniger Reduktionsprodukt liefern als die ätherfreien „individuellen“ Organomagnesiumhalogenide.

Wir haben versucht, diese Umlagerung der Anlagerungsverbindungen in Halogen-magnesiumalkoholate experimentell zu verfolgen auf Grund der Tatsache, daß nur die Anlagerungsverbindung (I) im Gegensatz zu dem Umlagerungsprodukt (II) durch Erhitzen in das Reduktionsprodukt übergeführt werden kann. Zunächst erhielten wir aus dem Additionsprodukt von Äthylmagnesium-bromid an Benzaldehyd, wenn nach 12stündigem Stehen zwei Stunden in Benzol erhitzt wurde, fast dieselbe Ausbeute an Reduktionsprodukt wie bei sofortiger analoger Behandlung des Additionsproduktes. Daraus muß man schließen,

¹⁾ P. Pfeiffer, Ann. Chem. 376, 294 (1910); 383, 93 (1911); 412, 256 (1917), „Organische Molekülverbindungen“, Stuttgart 1922, S. 65 ff.

²⁾ H. Rheinboldt u. H. Roleff, Ber. 57, 1921 (1924).

³⁾ J. v. Braun u. G. Kirschbaum, Ber. 52, 1725 (1919).

daß im Laufe dieser Zeit keine wesentliche Umlagerung erfolgt war. Das Additionsprodukt von Isobutyl-magnesiumbromid und Benzaldehyd lieferte jedoch, wenn, nach zehntägigem Stehen in der Kälte, 60 Min. in Äther erhitzt wurde, nicht mehr Reduktionsprodukt, als wenn unmittelbar, oder nach 10 Tagen, ohne Erhitzen zerlegt wurde. Daraus könnte man entnehmen, daß im Laufe dieser Zeit eine vollständige Umlagerung der Anlagerungsverbindung eingetreten war¹⁾; allerdings besitzen diese Versuche wegen der in großer Menge auftretenden Verharzungsprodukte keine absolute Beweiskraft.

Ebenso wie die Zeitdauer bewirkt Temperaturerhöhung die Umlagerung. Dafür spricht zunächst die häufig gemachte Beobachtung, daß bei Ketonen, trotz Bildung der — oft tiefgefärbten²⁾ — Anlagerungsverbindung, beim Arbeiten in der Kälte das Keton mehr oder weniger quantitativ zurückgehalten wird³⁾, während durch längeres Erhitzen der Umsatz zu tertiärem Carbinol erzwungen werden kann.⁴⁾ Auch hierbei spielen sterische Verhältnisse zweifellos eine Rolle. Ferner konnten wir durch 1stündiges Erhitzen der Additionsverbindung von Äthyl-magnesiumbromid an Benzaldehyd mit Benzoylchlorid zu 51 % d. Th. den Benzoesäureester des Äthyl-phenyl-carbinols erhalten, während nach Hess⁵⁾ in der Kälte keine Veresterung dieser Additionsverbindungen stattfindet.

Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß die primäre Anlagerungsverbindung im Laufe der Zeit und unter der Wir-

¹⁾ Bei Fortbestehen der Anlagerungsverbindung hätte man nach unseren Versuchen (s. o.) mehr als die doppelte Menge Reduktionsprodukt (55 % bei einstündigem Erhitzen in Äther) erwarten müssen.

²⁾ Z. B. das tiefblaue Additionsprodukt von Cyclohexylmagnesiumbromid an Michlers Keton, aus dem, sowohl beim Arbeiten in der Kälte wie in der Wärme, nach dem Zersetzen mit Säure das unveränderte Keton zurückgehalten wird, Schmidlin u. Escher, Ber. 41, 450 (1908).

³⁾ Klages, Ber. 35, 2635 (1902); Schmidlin u. Escher, Ber. 41, 448 (1908); Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] 107, 362 (1924); Braun u. Kirschbaum, Ber. 52, 1725 (1919).

⁴⁾ Freund u. Mayer, Ber. 39, 1118 (1906); Leroide, Compt. rend. 148, 1611 (1909).

⁵⁾ Ann. Chem. 437, 258, 271 (1924).

kung höherer Temperatur sich in das Halogen-magnesium-alkoholat¹⁾ umlagert.

Beschreibung der Versuche.

Für alle im folgenden beschriebenen Versuche diente ein Rundkolben mit kurzem, weitem Halse, durch dessen Stopfen ein bis zum Boden reichender Flügelrührer, ein Tropftrichter und ein Rückflußkühler geführt wurden. Während des gesamten Prozesses der Grignardierung und des Nacherhitzens wurde das Rührwerk in Tätigkeit gehalten.

I. Einwirkung von Äthyl-, Cyclohexyl- und Isobutyl-magnesium-halogenid auf Benzaldehyd.

Um die Beschreibung der einzelnen Versuche möglichst kurz fassen zu können, stellen wir eine tabellarische Übersicht voran.

Nr.	Grignard-Reagens	Carbonyl- verbindung	Versuchsbedingungen	Reduktions- produkt norm. Produkt	Reduktions- produkt in Proz. d. Benzaldehyds
1	Äthyl- magnesium- bromid	Benz- alde- hyd	Additionsprodukt in Äther erhitzt	0,13	11
2	"	"	Additionsprodukt in Benzol erhitzt	0,28	16
3	"	"	Additionsprodukt in Toluol erhitzt	0,21	11
4	"	"	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Äther . .	0,51	31
5	"	"	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Benzol . .	0,67	33,5
6	"	"	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Toluol . .	0,37	14
7	"	"	Grignard-Reagens zu Aldehyd in siedendem Äther . . .	0,47	23
8	"	"	Bromäthyl zu Magnesium und Benzaldehyd in siedendem Äther	0,43	18

¹⁾ Diese reagieren in der Kälte sehr leicht mit Säurechloriden, Hess, a. a. O.; J. Houben, Ber. 39, 1736 (1906).

Nr.	Grignard-Reagens	Carbonyl- verbindung	Versuchsbedingungen	Reduktions- produkt norm. Produkt	Reduktions- produkt in Proz. d. Benzaldehyds
9	Äthyl- magnesium- bromid	Benz- alde- hyd }	Additionsprodukt in siedendem Benzol 2 Stdn. erhitzt	0,72	40
10	"	"	Additionsprodukt in siedendem Benzol 10 Stdn. erhitzt	0,77	24
11	"	"	Additionsprodukt, nach 12 stündigem Stehen, in Benzol 2 Stunden erhitzt	0,63	46
12	Cyclohexyl- magnesium- chlorid	" }	In der Kälte	0,07	8
13	"	"	Additionsprodukt in Äther erhitzt	0,21	20
14	"	"	Additionsprodukt in Anisol erhitzt	0,30	21
15	"	"	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Benzol . .	1,31	21
16	Isobutyl- magnesium- bromid	" }	In der Kälte	0,33	13
17	"	"	Additionsprodukt in Äther erhitzt	1,24	40
18	"	"	Additionsprodukt in Benzol erhitzt	1,34	53
19	"	"	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Äther . .	1,26	44
20	"	"	Aldehyd zu Grignard-Reagens in siedendem Benzol . .	1,37	46
21	"	"	Additionsprod. nach 10 tägigen Stehen aufgearbeitet . . .	0,30	17
22	"	"	Additionsprod., nach 10 tägigen Stehen, 1 Stde. in Äther erhitzt	0,34	12
23	"	"	Dasselbe	0,27	10

Die Ausbeute an Reduktionsprodukt ist stets auf vollkommen reinen Benzylalkohol bezogen, der aus einem aliquoten Teil der betreffenden Fraktionen als p-Nitrobenzoat¹⁾ iso-

¹⁾ Bamberger u. Renauld, Ber. 30, 2288 (1897).

liert wurde; nach einem für reinen Benzylalkohol unter denselben Versuchsbedingungen ermittelten empirischen Wert wurde die Ausbeute berechnet.

Die Versuche Nr. 1, 2, 3, 7, 9, 10, 11 wurden ausgeführt mit $\frac{1}{10}$ Mol Äthyl-magnesium-bromid (2,4 g Magnesium und 11,0 g Bromäthyl) in 40 ccm Äther und 10,0 g Benzaldehyd in 25—30 ccm Äther, die Versuche Nr. 4, 5, 6, 8 mit $\frac{3}{20}$ Mol Äthyl-magnesium-bromid (3,6 g Magnesium und 17,0 g Bromäthyl) in 40—50 ccm Äther und 15,9 g Benzaldehyd. Zu den Versuchen 17—23 diente eine Grignard-Lösung aus $\frac{1}{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid (2,4 g Magnesium und 13,7 g Isobutylbromid) in 40 ccm Äther, sowie 10,0 g Benzaldehyd in 20—30 ccm Äther.

Die Erhitzungsdauer betrug stets — wenn nichts anderes angegeben — genau 60 Minuten.

Nr. 1. Zu der mit Eis-Kochsalz scharf gekühlten Grignard-Lösung wurde unter stetem Rühren die Ätherlösung des Aldehyds langsam zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde 60 Min. zum lebhaften Sieden erhitzt und darauf mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt. Aus dem Ätherauszug wurde der unverbrauchte Aldehyd mit Natriumbisulfitlösung entfernt; dann wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, und der Ätherrückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Nr. 2. Zunächst wie bei Nr. 1. Nachdem das Additionsprodukt 2 Stunden bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde der Äther im Vakuum abgesaugt und durch 40 ccm trockenes Benzol ersetzt. Darauf wurde 60 Min. zum Sieden erhitzt. Weitere Verarbeitung wie bei Nr. 1.

Nr. 3. Wie Vers. 2; nur wurden 40 ccm über Natrium destilliertes Toluol zugegeben. Es hinterblieb ein harziger, nicht destillierbarer Rückstand.

Nr. 4. In die lebhaft siedende Grignard-Lösung wurde unter beständigem Rühren die ätherische Aldehydlösung tropfenweise eingetragen (30 Min.). Darauf wurde weitere 30 Min. im Sieden erhalten.

Nr. 5. Wie Vers. 2. In die siedende Benzollösung des Ätherats der Organomagnesiumverbindung wurde der Aldehyd,

in 40 ccm Benzol gelöst, tropfenweise eingetragen. Dauer des Eintragens 30 Min.; die Lösung wurde weitere 30 Min. im lebhaften Sieden erhalten. Der Ätherauszug war grüngelb gefärbt; es hinterblieben 2,9 g undestillierbarer Rückstand.

Nr. 6. Wie Vers. 5; nur wurde über Natrium destilliertes Toluol verwendet, und der Aldehyd, in Toluol gelöst, zugegeben. Der Ätherauszug war stark grün gefärbt; es hinterblieben 2,5 g undestillierbarer Rückstand.

Nr. 7. Die Grignard-Lösung wurde tropfenweise (25 Min.) in die siedende Lösung des Benzaldehyds in 25 ccm Äther eingetragen, und die Lösung weitere 35 Min. im Sieden erhalten.

Nr. 8. Zu einem Gemisch von 3,6 g Magnesium und 15,9 g Benzaldehyd in 40 ccm siedendem Äther wurden tropfenweise 17,0 g Bromäthyl zugegeben und insgesamt 60 Min. im Sieden erhalten. Hierbei bildeten sich 4,1 g zähflüssige Nebenprodukte, die bei 15 mm zwischen 115—130° übergangen.

Nr. 9. Wie Vers. 2. Erhitzungsdauer 120 Min.

Nr. 10. Wie Vers. 9. Erhitzungsdauer insgesamt 10 Std. Der Ätherauszug war stark grün gefärbt. Nebenprodukte 1,4 g.

Nr. 11. Das Additionsprodukt von Äthyl-magnesium-bromid an Benzaldehyd blieb in ätherischer Lösung zunächst 12 Std. bei 8° stehen, dann wurde der Äther entfernt, durch Benzol ersetzt und 120 Min. zum Sieden erhitzt. Der Ätherauszug war gelbgrün gefärbt; harzartiger Rückstand 2,3 g.

Nr. 12. Grignard-Lösung aus 16,0 g Magnesium und 79,0 g Cyclohexylchlorid¹⁾ in 100 ccm Äther ($\frac{2}{3}$ Mol). Dazu kamen unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 70,0 g Benzaldehyd in 70 ccm Äther. Das Reaktionsgemisch blieb unter fortwährendem Rühren 2½ Stunden in der Kältemischung und 1½ Stunden bei Raumtemperatur (13°) stehen. Darauf wurde mit Eis und Chlorammoniumlösung zersetzt und aufgearbeitet. Neben 7% Benzylalkohol entstanden 75 g Phenyl-cyclo-

¹⁾ Das Cyclohexylchlorid wurde unter Vereinfachung der üblichen Arbeitsweise — Erhitzen von Cyclohexanol mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 100° [u. a. Krause, Ber. 57, 534 (1924)] mit guter Ausbeute dargestellt durch Erhitzen von Cyclohexanol mit Salzsäure am Rückflußkühler auf 110° unter beständigem Einleiten von Chlornasserstoff. Sdp. 140—141°.

hexylcarbinol = 60 % d. Th. Rohschmp.¹⁾ 41°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther²⁾ 50°. Oxydation zu Phenyl-cyclohexyl-ke-ton, Schmelzpunkt aus Petroläther 51 bis 52°, Oxim³⁾; Schmp. 157°.

Bleibt das Reaktionsgemisch unter den angegebenen Bedingungen länger als 5 Stunden stehen, so färbt sich der Äther allmählich zunehmend grün, und es entsteht ein Oxydations- und Kondensationsprodukt (vgl. Nr. 13).

Nr. 13. Zu einer Grignard-Lösung aus 9,6 g Magnesium und 47,4 g Cyclohexylchlorid in 70 ccm Äther ($\frac{2}{5}$ Mol) kamen in der Eiskälte tropfenweise 42,0 g Benzaldehyd in 40 ccm Äther. Das Reaktionsgemisch wurde 60 Min. zum Sieden erhitzt und aufgearbeitet wie bei Vers. 12. Im Kolben verblieb ein zäher, gelber Rückstand (4,2 g), der bei 11 mm bis 155° nicht überging. Durch Versetzen mit Äther wurde daraus ein fester Stoff erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Dibenzal-cyclohexanon⁴⁾ identifiziert wurde. Schmp. 117°, Mischschmelzpunkt mit Dibenzal-cyclohexanon aus Cyclohexanon und Benzaldehyd 117°.

0,1043 g, 0,0958 g gaben 0,3349 g, 0,3077 g CO₂ und 0,0592 g, 0,0538 g H₂O.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O:		Gefunden:	
C	87,55	87,56	87,60 %
H	6,62	6,35	6,28 „

Dibenzal-cyclohexanon besitzt die auffällige Eigenschaft, sich durch Bromdampf leuchtend rot zu färben. In Lösungsmitteln ist die Färbung nicht deutlich erkennbar. Das zum Vergleich dargestellte Dicinnamal-cyclohexanon⁴⁾ wird durch Bromdämpfe sattgrün gefärbt. Da beide Stoffe mit Schwefelsäure, Überchlorsäure, Trichlor-essigsäure, Tetrachlor- und Tetrabromzinn, sowie Monochlorjod intensive Halochromie geben, stehen wir nicht an, diese Erscheinung auf eine durch Addition von Brom verur-

¹⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 139, 345 (1904); A. ch. [8] 10, 589 (1907); Bl. [3] 33, 79 (1905).

²⁾ K. v. Auwers u. W. Treppmann, Ber. 48, 1220 (1904).

³⁾ P. Petrenko-Kritschenko u. E. Arzbascheff, Ber. 29, 2051 (1896).

⁴⁾ W. Borsche, Ber. 45, 47 (1912).

sachte Halochromie zurückzuführen, zumal Fälle der Addition molekularen Broms an die Carbonylgruppe bekannt geworden sind.¹⁾

Nr. 14. Zu einer Lösung von $\frac{1}{5}$ Mol Cyclohexyl-magnesiumchlorid in 50 ccm Äther kamen 21,0 g Benzaldehyd in 20 ccm Äther. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurden, nach Abdampfen des Äthers im Vakuum, 50 ccm Anisol zugegeben, 60 Min. zum Sieden erhitzt und aufgearbeitet wie bei Vers. 12. Das Dibenzal-cyclohexanon fand sich hier teilweise, mit anderen Nebenprodukten, in einer Fraktion, die bei 20 mm zwischen 190—230° überging, zum anderen Teil als Kolbenrückstand.

Nr. 15. Grignard-Lösung aus 3,6 g Magnesium, 18,0 g Cyclohexylchlorid und 40 ccm Äther. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther im Vakuum entfernt und durch 40 ccm Benzol ersetzt. In die siedende Benzollösung wurde tropfenweise der Aldehyd (15,9 g in 25 ccm Benzol) eingetragen und insgesamt 60 Min. im Sieden erhalten. Hierbei färbte sich die Lösung stark grün. Im Destillierkolben verblieb ein zäher, gelber Rückstand (8,7 g), der bis 170° bei 18 mm nicht überging. Daraus wurden durch Umkristallisieren aus Alkohol 3,4 g reines Dibenzal-cyclohexanon gewonnen.

Nr. 16. Grignard-Lösung aus 8,0 g Magnesium, 46,0 g Isobutylbromid und 70 ccm Äther ($\frac{1}{3}$ Mol); hinzu kamen unter Kühlung mit Kochsalz-Eis 35,0 g Benzaldehyd in 40 ccm Äther. Bereits während des Zutropfens entwich Isobutylen, dessen Entwicklung nach Entfernung der Kältemischung zunahm. Nachdem das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei 8—10° gestanden hatte, wurde zersetzt und aufgearbeitet wie bei Versuch 1.

Nr. 17 bis Nr. 20. Die Bedingungen dieser Versuche entsprechen denen von Vers. 1, 2, 4, 5. Vers. 20. undestillierbarer Kolbenrückstand 0,9 g.

Nr. 21. Das Einwirkungsprodukt von 10 g Benzaldehyd auf $\frac{1}{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid in 65 ccm Äther, unter starker Kühlung dargestellt, blieb in verschlossenem Kolben

¹⁾ z. B. die Additionsverbindungen von Br₂ an Aceton [Maaß u. Mc. Intosh, Chem. Zentralbl. 1913, I, 695] und Kampher [Baeyer u. Villiger, Ber. 34, 2694 (1901)].

10 Tage bei 8—10° stehen; dann wurde mit Eis und Salzsäure zerlegt und aufgearbeitet.

Nr. 22 u. 23. Wie Vers. 21; nur wurde nach 10tägigem Stehen vor dem Zersetzen 60 Min. zum Sieden erhitzt. In beiden Versuchen hinterblieb eine beträchtliche Menge harzigen Rückstands; Vers. 22: 4,0 g = 46,5 %, Vers. 23: 4,1 g = 45,6 % der gesamten Reaktionsmasse.

II. Einwirkung von Cyclohexyl-magnesium-chlorid auf Benzophenon und Cyclohexyl-phenyl-keton.

1. Benzophenon.

a) Einwirkung in der Kälte. Grignard-Lösung aus 2,4 g Magnesium, 12,0 g Cyclohexylchlorid und 40 ccm Äther; dazu wurden unter Eiskühlung 14,4 g Benzophenon in 30 ccm Äther zugegeben. Der Äther färbte sich anfangs kirschrot, danach braun. Nach dem Zutropfen der Benzophenonlösung blieb das Reaktionsprodukt 45 Min. in der Kälte und 45 Min. bei Raumtemperatur (14°) stehen. Dann wurde mit Eis und Chlorammonium zersetzt und aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum ergab sich neben Benzhydrol eine Fraktion, aus der mittels Ligroin das tertiäre Diphenylcyclohexyl-carbinol von den schwerer löslichen Begleitern, Benzophenon und Benzhydrol, abgetrennt werden konnte. Schmelzpunkt aus Alkohol 70°, übereinstimmend mit der Angabe von Schmidlin und Escher.¹⁾

0,1026 g gaben 0,3221 g CO₂ und 0,0761 g H₂O.

Berechnet für C₁₉H₂₂O:

C	85,65
H	8,33

Gefunden:

85,62 %
8,30 „

b) Erhitzen der Additionsverbindung in Äther. Zu einer Grignard-Lösung aus 3,6 g Magnesium und 18,0 g Cyclohexylchlorid in 40 ccm Äther (³/₂₀ Mol) wurden unter Eiskühlung 22,0 g Benzophenon in 40 ccm Äther allmählich zugegeben. Darauf wurde 60 Min. zum Sieden erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Vakuumdestillation wurden neben Benzhydrol 5,0 g tertiäres Carbinol isoliert, Schmelzpunkt aus Alkohol 70°.

¹⁾ Ber. 41, 449 (1908).

Auch beim Eintragen des Ketons in die siedende Grignard-Lösung wurde neben Benzhydrol das tertiäre Carbinol erhalten.

2. Cyclohexyl-phenyl-keton.

In eine Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Cyclohexyl-magnesium-chlorid in 40 ccm Äther wurden langsam 14,0 g Keton in 40 ccm Äther eingetragen. Darauf wurde 60 Min. zum Sieden erhitzt, mit Wasser und Ammonchlorid zersetzt und aufgearbeitet. Neben unverändertem Keton fanden sich 2,5 g Cyclohexyl-phenyl-carbinol und eine Fraktion, die bei 14 mm zwischen 209 bis 212° überging und in der Vorlage erstarrte (5,3 g). Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 83°, derbe Säulen. Mit einem aus Benzoesäure-äthylester und Cyclohexyl-magnesium-chlorid dargestellten Präparat¹⁾ ergab sich keine Schmelzpunktsdepression. Es handelt sich also um Dicyclohexyl-phenyl-carbinol. Mit konzentrierter Schwefelsäure, Überchlorsäure, Trichloressigsäure gibt das tertiäre Carbinol im Gegensatz zum Cyclohexyl-diphenyl-carbinol keine Halochromie.

0,1212 g gaben 0,3719 g CO₂ und 0,1135 g H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₆ O:		Gefunden:
C	83,76	83,69 %
H	10,37	10,48 „

III. Einwirkung von Isobutyl-magnesium-bromid auf Benzophenon, Phenyl-isobutyl-keton und Pinakolin.

1. Benzophenon.

In eine Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid in 40 ccm Äther wurden 14,0 g Benzophenon in 25 ccm Äther unter Eiskühlung eingetragen. Hierbei färbte sich die Lösung zunächst rot, dann braun und ließ in lebhaftem Strom Isobutylen entweichen. Das Reaktionsgemisch blieb $2\frac{1}{2}$ Stunden in Eis und $3\frac{1}{2}$ Stunden bei Raumtemperatur (18°) stehen. Dann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und aufgearbeitet. Neben unverändertem Keton wurde nur Benzhydrol aufgefunden, so daß eine quantitative Reduktion vorliegt.

¹⁾ Versuch von H. Jüsten.

2. Phenyl-isobutyl-keton.

Zu einer Grignard-Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid wurden unter Kühlung mit Eiswasser langsam 13,0 g Keton in 30 ccm Äther zugegeben. Das Reaktionsprodukt blieb $2\frac{1}{2}$ Stunden bei Raumtemperatur (13°) stehen und wurde wie üblich aufgearbeitet. Bei der fraktionierten Vakuumdestillation fand sich neben unverändertem Keton nur Phenyl-isobutyl-carbinol, Sdp.₁₁ 118—120°. Dieses wurde mit Beckmannscher Mischung zum Keton oxydiert und durch dessen Oxim¹⁾ identifiziert, Schmelzpunkt aus Alkohol und Mischschmp. 73/74°. Das tertiäre Carbinol fand sich nicht vor.

3. Pinakolin.

a) Einwirkung in der Kälte. In eine Grignard-Lösung aus 5,7 g Magnesium, 33,0 g Isobutyl-bromid und 60 ccm Äther wurde unter Kühlung mit Kochsalz-Eis eine Lösung von 20,0 g Pinakolin in 25 ccm Äther tropfenweise eingetragen. Das Reaktionsprodukt blieb $2\frac{1}{2}$ Stunden in der Kältemischung stehen, wurde ebenfalls in der Kälte zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Neben einer hohen Fraktion (tert. Carbinol und dessen Wasserabspaltungsprodukt) fanden sich 5,8 g Pinakolin-alkohol, der durch das Phenylurethan²⁾ identifiziert wurde; Schmelzpunkt aus Petroläther 77—78°. Die Reduktion betrug $66\% = 29\%$ des Pinakolins.

b) Erhitzen der Additionsverbindung in Äther. Zu einer Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Isobutyl-magnesium-bromid in 40 ccm Äther kamen unter starker Kühlung 8,0 g Pinakolin in 10 ccm Äther. Die Gasentwicklung begann, sobald der Kolben aus dem Kältegemisch entfernt wurde, und wurde beim Erwärmen des Äthers sehr lebhaft. Das Isobutylene wurde in Brom aufgefangen und identifiziert. Das Reaktionsgemisch wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Gas mehr entwich (2 Stunden). Ausbeute an Pinakolinalkohol $72\% = 29\%$ des Pinakolins.³⁾

¹⁾ Claus, dies. Journ. 46, 490 (1892).

²⁾ Delacre, Bl. [4] 1, 460 (1907); Leroide, A. ch. [9] 16, 362 (1921).

³⁾ Das Additionsprodukt von Propyl-magnesiumchlorid an Pinakolin liefert nach 8stündigem Erhitzen in Äther 20% des Pinakolins als Pinakolinalkohol. J. Leroide, A. ch. [9] 16, 362 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, 1834.

c) Pinakolin in das siedende Grignard-Reagens eingetragen. Mengenverhältnisse wie bei b). Das Keton wurde tropfenweise in die siedende Grignard-Lösung eingetragen, und das Reaktionsgemisch 2 Stunden im Sieden erhalten. Reduktion zu Pinakolinalkohol $73\% = 36\%$ des Pinakolins.

IV. Umsatz von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{O} \dots \text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ mit Benzoylchlorid.

Zu der Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Äthyl-magnesium-bromid in 50 ccm Äther wurden 10,0 g Benzaldehyd in 25 ccm Äther und nach Vollzug der Addition 14,0 g Benzoylchlorid ($\frac{1}{10}$ Mol) in 25 ccm Äther unter Kühlung tropfenweise zugegeben. Darauf wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt und mit Eiswasser und einigen Tropfen Salzsäure zersetzt. Neben unverändertem Benzaldehyd wurden bei der Vakuumdestillation 11,6 g Benzoat des Äthyl-phenylcarbinols, Sdp.₁₂ 183,5—184,5°, erhalten. Ausbeute: 51% d. Th.

0,1897 g gaben 0,5559 g CO_2 und 0,1133 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$:		Gefunden:
C	79,96	79,92 %
H	6,72	6,68 %

Die Verseifung des Esters ergab einerseits Benzoesäure (Schmelzpunkt, aus Wasser, 121°) und Äthylphenylcarbinol, welches nach Oxydation zu Äthyl-phenyl-keton durch dessen Semicarbazon¹⁾ identifiziert wurde; Schmelzpunkt aus Alkohol und Mischschmp. 175°.

Bonn, im Juli 1924.

¹⁾ Schorigin, Ber. 41, 2722 (1908).

Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie. IV.

Von

Paul Pfeiffer.

(Experimentell bearbeitet von **E. Kalckbrenner** und **H. Behr** †.)

(Eingegangen am 28. November 1924.)

Wir teilen die chemischen Stoffe, welche gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften haben, in zwei große Gruppen ein, in isomere und polymorphe Stoffe. Isomer nennen wir Stoffe gleicher Zusammensetzung dann, wenn sich ihre voneinander getrennten Moleküle als verschiedenartig erweisen, wenn sich also die Verschiedenheiten nicht nur in den Krystallen, sondern auch in den Schmelzen oder in den Lösungen, bzw. im Gaszustand nachweisen lassen. Polymorphie liegt bei den Stoffen gleicher Zusammensetzung stets dann vor, wenn ihre unterschiedlichen Eigenschaften nur in den Krystallen auftreten, aber völlig verschwinden, sobald wir die Stoffe auflösen, schmelzen oder verdampfen.

Über die Ursache der Isomerieerscheinungen sind wir weitgehend orientiert. Wir wissen, daß sie entweder darauf beruht, daß das Molekulargewicht der Isomeren ein verschiedenes ist (Polymerie) oder aber darauf, daß sich in Molekülen gleichen Gewichts die Atome auf verschiedenartige Weise gegenseitig binden, bzw. räumlich gruppieren (Isomerie im engeren Sinne, mit den Unterabteilungen Strukturisomerie und Stereoisomerie).

Seitdem uns von Laue ein Mittel an die Hand gegeben hat, um die Strukturen der Krystalle eindeutig festzulegen, erhalten wir auch nach und nach Klarheit über den Polymorphismus.¹⁾ Wir wissen heute, daß er durch ganz ver-

¹⁾ Zur Natur des Polymorphismus siehe vor allen auch die Arbeiten von K. Schaum und seinen Mitarbeitern [Z. f. anorg. Chem. 120, 241 (1922); 132, 77, 90 (1924)].

schiedenartige Ursachen bedingt sein kann; es beginnen sich zwei Klassen herauszuschälen, die der Polymerie und der eigentlichen Isomerie an die Seite zu stellen sind.

Vor kurzem konnte H. Mark¹⁾ zeigen, daß von den beiden Modifikationen des Tetrabrommethans die unterhalb von 46,91° beständige monoklin-prismatische Form dimere Moleküle $(CBr_4)_2$, die oberhalb dieser Temperatur stabile kubische Form aber die einfachen Moleküle CBr_4 als Bausteine enthält. Dieser Fall von Polymorphie entspricht also weitgehend der Polymerie.²⁾ Es läßt sich schon heute voraussehen, daß es auf die Dauer unmöglich sein wird, beide Erscheinungen scharf zu trennen. Vielfach wird es nur eine Frage der geschickten Wahl von Lösungsmittel und Temperatur sein, daß es gelingt, die in den Gitterpunkten vorhandenen polymeren Moleküle aus den Krystallen ohne Zerfall in die Einzelmoleküle herauszuschälen. Die Krystallpolymerie wird sich als ein Grenzfall der eigentlichen Polymerie erweisen.

Bei einer zweiten Gruppe polymorpher Stoffe ordnen sich in den einzelnen Modifikationen Moleküle oder Radikale gleicher Molekular- bzw. Radikalgröße und gleicher Struktur (im Sinne der üblichen Struktur- und Stereoformeln) in verschiedenartiger Weise in Krystallgitter ein. Völlig identisch können aber die Moleküle dieser polymorphen Formen auch nicht sein. Die chemischen Kräfte (Nebenvalenzkräfte), welche in den Krystallen die Moleküle aneinander ketten, müssen in diesen geringere oder größere Verschiebungen der gegenseitigen Lage der Atome bedingen, die natürlich in den polymorphen Formen nicht gleich ausfallen können. Es sind also die Moleküle polymorpher Formen der zweiten Art in Wirklichkeit isomer zueinander und es lassen sich Fälle voraussehen, in denen die feinen Bauunterschiede der Moleküle polymorpher Formen, die sich allerdings nicht durch unsere üblichen Struktur- und Raumformeln wiedergeben lassen, beim Auflösen

¹⁾ H. Mark, Ber. 57, 1820 (1924).

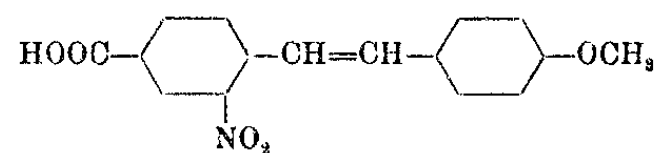
²⁾ Vgl. hierzu die wichtigen Arbeiten von K. Schaum über den Polymorphismus des Benzophenons [Chem.-Ztg. 34, 415 (1910); 38, 257 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 243; Ann. Chem. 308, 18 (1899); 411, 161 (1916)], in denen er zu dem Schluß kommt, daß die metastabile β -Form wahrscheinlich polymere Benzophenonmoleküle enthält.

oder Schmelzen der Verbindungen wenigstens vorübergehend erhalten bleiben. Dann hätten wir es wieder mit charakteristischen Übergängen zwischen Isomerie und Polymorphie zu tun.

Unsere eigenen Untersuchungen auf dem Grenzgebiete zwischen Isomerie und Polymorphie sind im wesentlichen präparativer Natur. Eine restlose Aufklärung der beobachteten Tatsachen wird sich wohl erst geben lassen, wenn auch auf diesem Gebiete die Laue-Methodik eingreift.

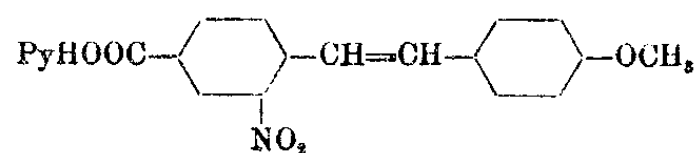
Die von uns dargestellten Übergangsverbindungen zwischen isomeren und polymorphen Formen gehören der Nitrostilbenreihe an. Wie ich schon in mehreren Arbeiten¹⁾ gezeigt habe, treten die Derivate des o- und p-Nitrostilbens in zahlreichen Fällen in zwei farbverschiedenen Formen auf, meist einer gelben und einer orangefarbenen. Diese Formen sind im allgemeinen leicht ineinander überzuführen; vor allem aber geben sie stets identische Lösungen, so daß sie nur in krystallisiertem Zustande existenzfähig sind. Wir müssen sie daher, entsprechend der üblichen Definition, als polymorphe Modifikationen bezeichnen. Mit dieser Zuordnung verträgt sich aber schlecht die Tatsache, daß es in einem Falle möglich gewesen ist, eindeutige reversible Beziehungen zwischen den farbverschiedenen Formen zweier verschiedener Verbindungen herzustellen. Damit nähern sich unsere farbverschiedenen Formen echten chemischen Isomeren, so daß sie in der Tat zwischen Isomerie- und Polymorphieerscheinungen vermitteln.

Dieser eigenartige Polymorphiefall wurde bei der Nitromethoxystilbencarbonsäure:

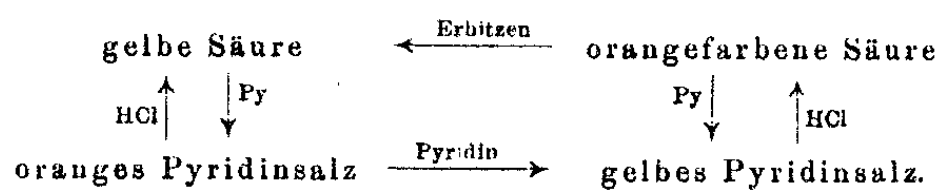


¹⁾ Ber. 48, 1777 (1915); 49, 2426 (1916); 51, 554 (1918); vgl. hierzu vor allem auch A. Hantzsch, Über Chromoisomerie und verwandte Erscheinungen, z. B. Ber. 39, 1084, 3072, 3080, 4153 (1906); 40, 1523 (1907); 42, 68, 966 (1909); 43, 1651, 1662, 2512, 2516 (1910); 44, 1783, 2001 (1911); 45, 360 (1912); 46, 682 (1913); 48, 785, 797, 1332, 1338 (1915); 49, 234 (1916); 50, 1204 (1917).

und ihrem Pyridinsalz:

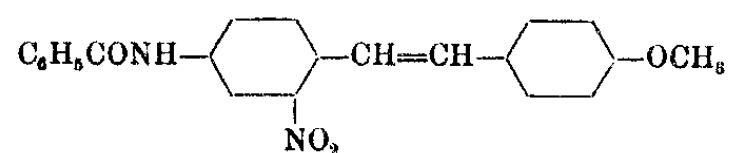


beobachtet. Beide Verbindungen treten in zwei farbverschiedenen Formen auf, einer gelben und einer orangefarbenen, zwischen denen die folgenden experimentellen Beziehungen bestehen:

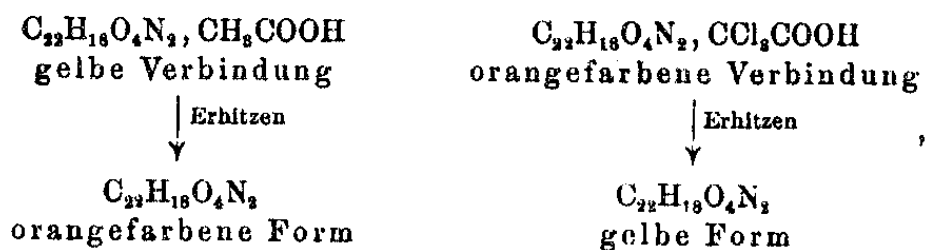


Das orangefarbene Pyridinsalz gehört also eindeutig zur gelben Säure und das gelbe Pyridinsalz ebenso eindeutig zur orangefarbenen Säure.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Nitrobenzoylamino-methoxystilben:



und seinen Additionsprodukten. Auch diese Verbindung existiert in einer gelben und einer orangen Form, außerdem leiten sich von ihr eine gelbe Verbindung mit Essigsäure und eine orangefarbene mit Trichloressigsäure ab; ihre gegenseitigen Beziehungen zeigt das folgende Schema:



nach welchem die gelbe Essigsäureverbindung zum orangefarbenen Benzoylaminokörper und die orangefarbene Trichloressigsäureverbindung zum gelben Benzoylaminokörper gehört.

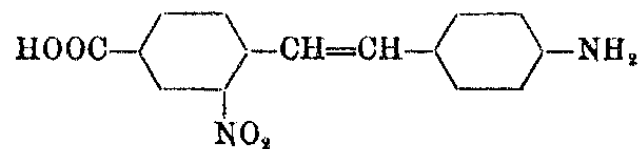
Eine Deutung dieser Erscheinungen im Sinne der üblichen Struktur- und Stereochemie ist ausgeschlossen.¹⁾

In den früheren Arbeiten wurde auch schon die Frage geprüft, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit bei Nitrostilbenen überhaupt Farbendimorphismus auftritt. Eine notwendige Bedingung ist jedenfalls das Vorhandensein auxochromer Gruppen.

In allen bisher beschriebenen Verbindungen, die Farbendimorphismus zeigen, sind Oxy- oder Methoxygruppen vorhanden; werden diese aus den Molekülen entfernt, bzw. unwirksam gemacht (die OH-Gruppen durch Acetylieren oder Benzoylieren), so verschwindet auch der Dimorphismus.²⁾ Diese Bedingung ist aber nicht ausreichend, denn nicht alle Oxy- und Methoxynitrostilbene zeigen das gewünschte Verhalten. Maßgebend ist vor allem noch die gegenseitige Stellung der Substituenten im Stilbenmolekül (ein m-ständiges Methoxyl ist stets unwirksam). Doch hält es sehr schwer, hier scharfe Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, da die Stabilitätsverhältnisse der farbverschiedenen Formen von Fall zu Fall so stark wechseln, daß es oft einem glücklichen Zufall zuzuschreiben ist, wenn ihre Isolierung überhaupt gelingt.

Wie wenig man auf diesem Gebiete voraussagen kann, merkten wir, als es sich für uns darum handelte, nachzuweisen, daß außer der auxochromen Oxy- und Methoxygruppe auch die auxochrome Aminogruppe in einem Nitrostilbenmolekül Farbendimorphismus zum Vorschein bringen kann. Erst die Durcharbeitung eines großen experimentellen Materials führte schließlich zum Ziel.

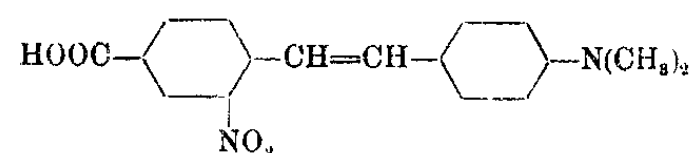
Von den zahlreichen Verbindungen, die sich um die Nitroaminostilbencarbonsäure



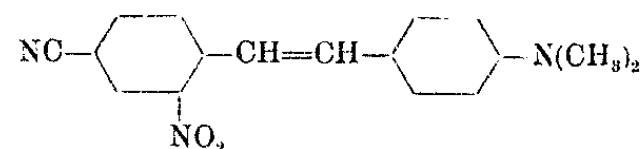
¹⁾ Zur weiteren Klärung der Frage ist beabsichtigt, Molekulargewichte gelöster Stilbene unter möglichst verschiedenartigen Bedingungen der Temperatur und des Lösungsmittels auszuführen, um so festzustellen, ob Anzeichen für Polymerie bestehen.

²⁾ Die Verbindungen bleiben dabei farbig.

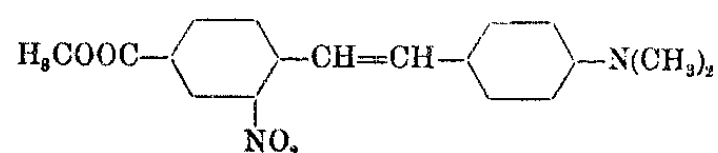
gruppieren, konnten weder die Aminosäure selbst und ihr Ammoniumsalz, noch ihr Methyl- und Äthylester, ihr Acetyl- und Benzoylderivat, ihr Nitril und dessen Acetyl und Benzoylderivat in zwei verschiedenfarbigen Formen erhalten werden. Auch die entsprechende Dimethylaminosäure:



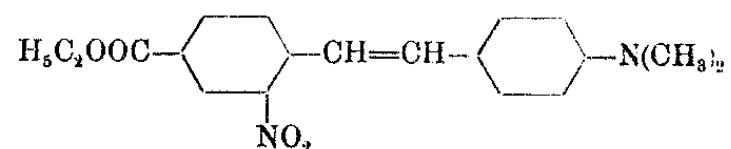
und ihr Nitril:



existieren nur in einer einzigen Form; dagegen ließ sich sowohl der Methylester:



wie auch der Äthylester:



in zwei verschiedenfarbigen Formen fassen. Wie die folgenden Angaben zeigen:

Methylester { orangefarbene Blättchen
 { bordeauxrote Blättchen

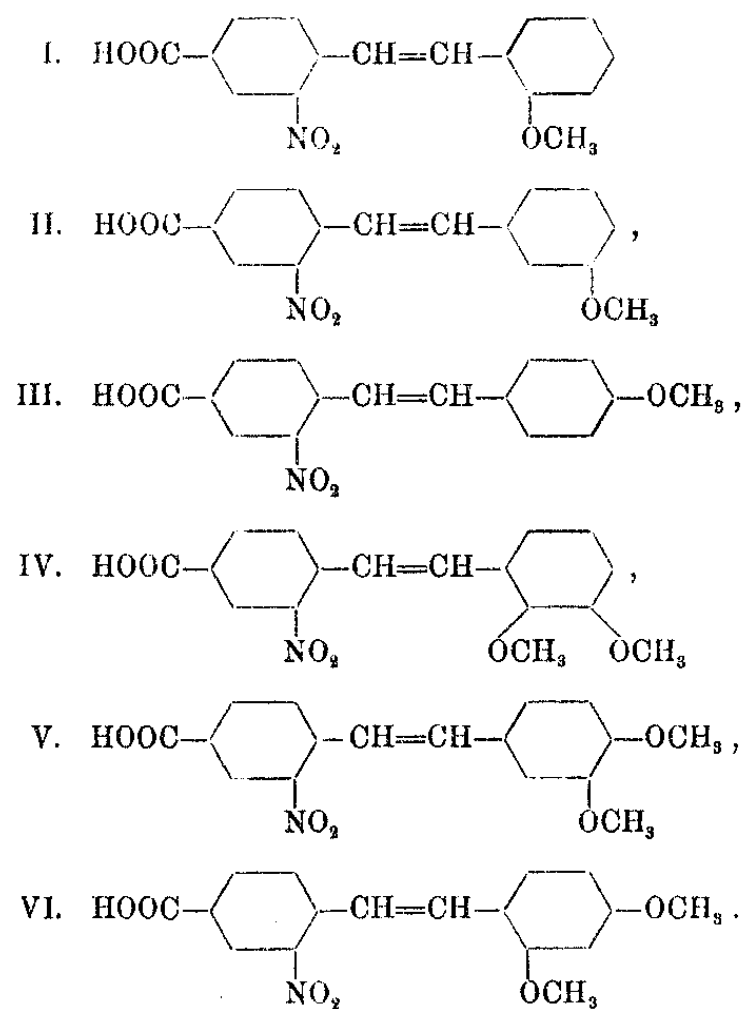
Äthylester { messinggelb glänzende Blättchen (Pulver braunorange)
 { violette Nadeln

existiert jedesmal eine orangefarbene und eine tieferfarbige Form, die beim Methylester bordeauxrot, beim Äthylester violett gefärbt ist.

Damit ist der Nachweis von der Bedeutung der auxochromen Dimethylaminogruppe für den Farbendimorphismus in

der Nitrostilbenreihe erbracht; sie stellt sich ganz dem Hydroxyl und Methoxyl an die Seite.

Unsere weiteren Versuche beschäftigten sich im wesentlichen mit der Untersuchung der folgenden 6 Nitromethoxystilbencarbonsäuren und ihrer Derivate:



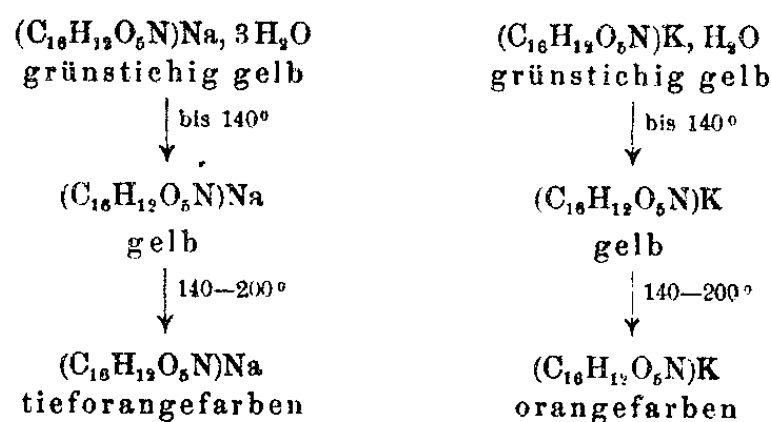
Von diesen Säuren zeigt die m-Methoxyverbindung weder als freie Säure, noch in Form eines Derivats irgendeine Andeutung von Farbendimorphismus. Ebenso wenig gelang es in der Reihe der o,m-Dimethoxyverbindungen (bei der Säure selbst, ihrem Methylester, ihrem Nitril und ihren Alkalisalzen) verschiedenfarbige Formen aufzufinden.

Bei der m,p-Dimethoxysäure und ihren Derivaten konstatieren wir folgendes: Das Nitril der Reihe, der Methyl- und Äthylester, wie auch das Kaliumsalz existieren nur in je einer Form. Die Säure selbst krystallisiert aus Eisessig in gold-

gelben, essigsäurehaltigen Nadelchen, die beim Erhitzen in die orangerote, freie Säure übergehen, die ihrerseits an der Luft ein Molekül Wasser aufnimmt, unter Bildung eines goldgelben Hydrats. Erhitzt man die orangerote Säure längere Zeit im Vakuum auf 120° , so färbt sie sich ohne Gewichtsänderung braun; diese braungefärbte Säure gibt dann an der Luft ein bräunlichgelbes Hydrat. Sehen wir von der braunen Säure ab, deren Farbe vielleicht auf eine geringfügige Zersetzung der orangeroten Säure zurückzuführen ist, so tritt also die m,p-Dimethoxysäure in einer addendenfreien orangeroten Form und in zwei goldgelb gefärbten Solvaten auf. Es liegt hier sicherlich ein verkappter Farbendimorphismus vor, da nicht recht einzusehen ist, wie eine orangerote Säure ohne jegliche Änderung des inneren Aufbaues ein gelbes Hydrat und eine gelbe Essigsäureverbindung geben kann.

Sobald wir also in einem Nitrostilben ein m-ständiges Methoxyl haben, ist entweder ein durch Solvatbildung verkappter oder überhaupt kein Farbendimorphismus vorhanden. Günstigere Verhältnisse treffen wir bei der o-Methoxysäure, der p-Methoxysäure und der o,p-Dimethoxysäure an.

In der o-Methoxyreihe konnten wir allerdings weder beim Nitril, noch bei der freien Säure und ihrem Äthylester Anzeichen von Farbendimorphismus entdecken; dafür zeigen aber die Alkalisalze (Na- und K-Salz) ein bemerkenswertes Verhalten. Sie krystallisieren aus Wasser in Form grünstichig gelber Hydrate; werden diese auf eine Temperatur von höchstens 140° erhitzt, so gehen sie in gelbe, wasserfreie Salze über. Bei höherer Temperatur ($140\text{--}200^{\circ}$) färben sich diese wasserfreien gelben Salze schön orangefarben, ohne daß mit dieser Farbenänderung eine wesentliche Gewichtsverminderung verbunden wäre. Beim Abkühlen im Exsiccator behalten die orangefarbenen Salze ihre Farbe im wesentlichen bei, sie blaßt nur etwas ab. Bei Feuchtigkeitszutritt entstehen wieder grünstichig gelbe Hydrate. Die Alkalisalze der o-Methoxysäure zeigen also, im Gegensatz zur Säure selbst und im Gegensatz zu den Alkalisalzen der m-Methoxysäure, einen ausgesprochenen Farbendimorphismus, der sich ohne Schwierigkeiten nachweisen läßt:



Bei der p-Methoxysäure und ihren Derivaten ist der Farbendimorphismus viel verbreiteter als bei der isomeren o-Säure. Wie ich schon früher mitgeteilt habe, treten in der p-Reihe die Säure selbst, ihr Pyridinsalz, ihr Methyl- und Äthylester und das Nitril in je zwei farbverschiedenen Formen auf, die im allgemeinen gut krystallisiert sind (siehe auch die Angaben weiter oben über die Beziehungen der Säureformen zu den Formen des Pyridinsalzes). Für die Alkalisalze der Reihe, die von neuem untersucht wurden, gilt folgendes: Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in orangefarbenen Blättchen, die 2 Moleküle Wasser enthalten. Beim Erhitzen verliert das Salz seinen Wassergehalt, ohne daß eine wesentliche Farbenänderung erfolgt. Die Farbe wird zwischen 140 und 200° nur etwas tiefer.

Vom Natriumsalz der p-Methoxysäure existieren außer der wasserfreien Form nicht weniger als fünf verschiedene Hydrate, deren Bildungsbedingungen im Versuchsteil genau beschrieben sind:

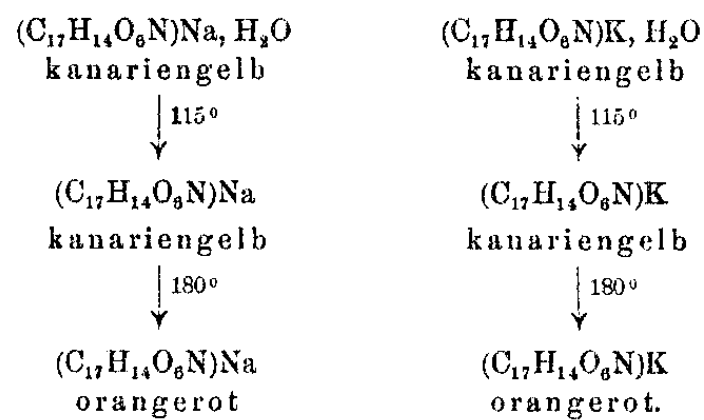
Nonahydrat: bronzebraun	Pentahydrat: citronengelb
Heptahydrat: grüngelb	Dihydrat: orangegelb
Monohydrat: kanariengelb.	

Die tiefste Farbe (bronzebraun) besitzt das Nonahydrat, die übrigen Hydrate sind grüngelb bis orangegelb gefärbt. Das sehr labile bronzebraune Nonahydrat verwittert bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich schnell zu dem grüngelben Heptahydrat, das seinerseits ganz allmählich in das orangegelbe Dihydrat übergeht, welches auch durch Krystallisation aus wäßriger Lösung gewonnen werden kann. Die beiden übrigen Hydrate, das Pentahydrat und das Monohydrat, sind

nur aus wäßriger Lösung erhalten worden. Erhitzt man die Hydrate, so gehen sie sämtlich in wasserfreies orangefarbenes Salz über, dessen Farbe sich etwas nach braunorange vertieft, wenn die Temperatur bis 200° steigt.

Die o,p-Dimethoxysäure und ihre Derivate gleichen in ihrem Verhalten bald den Verbindungen der o-, bald denen der p-Reihe. So schließen sich die Alkalisalze der o,p-Säure ganz denen der o-Säure an. Das Natriumsalz der o,p-Säure gibt ein kanariengelbes Monohydrat, das beim vorsichtigen Erhitzen in ein ebenfalls kanariengelbes wasserfreies Salz übergeht. Die Farbe dieses wasserfreien Salzes vertieft sich beim Erhitzen bis 140° etwas und geht dann beim Erhitzen bis 180° in schön Orangerot über. Das orangerote Natriumsalz ist völlig stabil; man kann es in geschlossenem Gefäß monatelang aufbewahren, ohne daß etwa eine Rückbildung des gelben Salzes eintritt. An der Luft nimmt das orangerote Salz wieder 1 Mol. Wasser auf; dabei entsteht eine goldgelbe Verbindung¹⁾, die beim Umkrystallisieren aus Wasser wieder kanariengelb wird.

Das Kaliumsalz der o,p-Dimethoxysäure verhält sich ganz analog; auch hier existiert eine wasserfreie kanariengelbe und eine wasserfreie orangerote Form:



Die o,p-Dimethoxysäure selbst gleicht weitgehend der p-Säure. Sie scheidet sich aus Alkohol und Eisessig in gelben

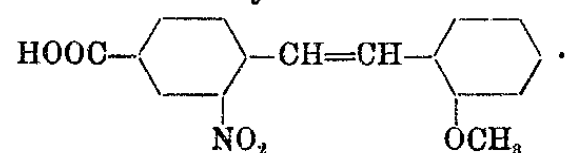
¹⁾ In dieser goldgelben Verbindung liegt wohl kein besonderes Hydrat vor; bei vorsichtigem Erhitzen verliert sie ihren Wassergehalt ohne irgendwelche Farbenänderung. Daß sie etwas tieferfarbig als das ursprüngliche kanariengelbe Hydrat ist, wird vielleicht durch einen geringen Gehalt an orangerotem wasserfreiem Salz bedingt.

Krystallen aus, die $\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol bzw. 1 Mol. Essigsäure enthalten. Werden diese Solvate erhitzt, so hinterbleibt die freie Säure, aber, je nach dem angewandten Solvat, in einer orangefarbenen Form (aus der Alkoholverbindung) oder in einer orangeroten Form (aus der Essigsäureverbindung). Auch das Pyridinsalz der Säure tritt in zwei Formen auf, einer goldgelben und einer orangefarbenen. Leider gelang es hier nicht, die Pyridinsalzformen eindeutig den Säureformen zuzuordnen, wie es bei den entsprechenden Verbindungen der p-Methoxyreihe möglich gewesen ist (vgl. weiter oben).

Alle Versuche, das Nitril der Reihe und den Methyl- und Äthylester der Säure ebenfalls in je zwei Formen zu fassen, verliefen, entsprechend dem Verhalten der analogen o-Methoxyverbindungen, ergebnislos. In der p-Methoxyreihe aber kann man die farbverschiedenen Formen des Nitrils und des Esters leicht isolieren (vgl. weiter oben).

Versuchsteil.¹⁾

1. 2-Nitro-2'-methoxystilben-4-carbonsäure,



Die Säure selbst ist schon von Pfeiffer und Klinkert²⁾ beschrieben worden.

Natriumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)Na$.

Erhalten durch Verseifen des Nitrils der Reihe, dargestellt von Pfeiffer und Braude³⁾, in alkoholischer Lösung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Wasserbadtemperatur. Das umkrystallisierte, lufttrockene Natriumsalz enthält 3 Mol. Wasser; es bildet grünstichig gelbe Krystalle. Beim Erhitzen bis 115° verliert es seinen gesamten Wassergehalt, ohne daß eine wesentliche Farbänderung eintritt. Bei höherer Temperatur ($140-200^{\circ}$) geht die Farbe in Tieforange über. Kühlt man nun im Exsiccator ab, so bleibt die Farbvertiefung

¹⁾ Die Verbindungen unter 1—9 sind von Herrn Kalekbrenner, die unter 10 und 11 von Herrn Behr dargestellt worden.

²⁾ Ber. 49, 2431 (1916).

³⁾ Ber. 48, 1803 (1915).

im wesentlichen bestehen¹⁾; an der Luft wird nicht ganz 1 Mol. Wasser aufgenommen, wobei die Farbe wieder in grünstichiggelb umschlägt.

0,2465 g lufttrockene Subst. gaben bis 115° 0,6375 g H₂O ab.

Ber. für Trihydrat 14,40; Gef. 15,21 % H₂O.

0,2088 g wasserfreie, bis auf 200° erhitzte (rotstichigorange) Subst. nahmen an der Luft zu um 0,0078 g.

Ber. für Bildung von Monohydrat 5,61; Gef. 3,74 % Zunahme.

0,1139 g (wasserfrei) gaben 0,0244 g Na₂SO₄.

Berechnet für (C₁₆H₁₂O₆N)Na:

Na

7,16

Gefunden:

6,94 %.

Kaliumsalz, (C₁₆H₁₂O₆N)K.

Darstellung vgl. bei Pfeiffer und Klinkert.²⁾ Das lufttrockene Kaliumsalz enthält 1 Mol. H₂O; es bildet grünstichiggelbe Krystalle. Beim Erhitzen bis 140° verlieren die Krystalle ihren Wassergehalt, wobei sie rein gelb werden. Bei noch höherer Temperatur färbt sich das Salz orange.³⁾ Läßt man es dann an der Luft liegen, so nimmt es fast 2 Mol. Wasser auf und wird wieder grünstichiggelb.

1. 0,2239 g lufttrockene Subst. verloren bis 140° (Gewichtskonstanz) 0,0109 g H₂O.

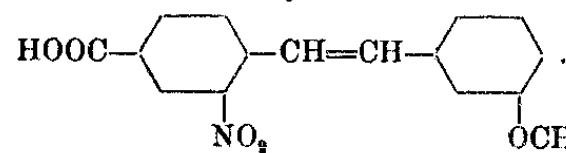
2. 0,0927 g lufttrockene Subst. verloren bis 140° 0,0049 g H₂O.

Ber. für Monohydrat 5,07; Gef. 1. 4,86, 2. 5,28 % H₂O.

3. 0,0445 g wasserfreie, auf 200° erhitzte Subst. nahmen an der Luft zu um 0,0043 g.

Ber. für Aufnahme von 2H₂O 10,68; Gef. 9,66 % Zunahme.

2. 2-Nitro-3'-methoxystilben-4-carbonsäure,



Die Säure selbst, wie auch ihr Kalium- und Natriumsalz, sind schon von Pfeiffer und Klinkert⁴⁾ dargestellt worden.

¹⁾ Sie geht von Tieforange in Orange über.

²⁾ Ber. 49, 2432 (1916).

³⁾ Es bleibt dann auch bei gewöhnlicher Temperatur orangefarben, blaßt nur etwas ab.

⁴⁾ Ber. 49, 2434 (1916).

Wir haben die beiden Salze — in Abänderung der Pfeiffer-Klinkertschen Vorschrift — mit heißer, wäßrig-alkoholischer Natronlauge (0,5 g Säure, 5 g NaOH, 35 ccm Alkohol, 25 ccm Wasser) dargestellt. Unsere orangegelb gefärbten Salze enthielten beide im lufttrockenen Zustande nicht ganz 1 Mol. Wasser, welches beim Erhitzen bis 140° ohne wesentliche Farbänderung abgegeben wurde; eine solche trat auch beim weiteren Erwärmen bis auf 200° nicht ein. An der Luft nahmen die erhitzten, wasserfreien Salze nur einen Bruchteil ihres ursprünglichen Wassergehaltes wieder auf.

Natriumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)Na$.

0,0564 g lufttrockene Subst. verloren beim Erhitzen 0,0024 g H_2O .

Ber. für Monohydrat 5,31; Gef. 4,25% H_2O .

0,0540 g erhitzte, wasserfreie Subst. nahmen an der Luft 0,0006 g = 1,11% H_2O auf.

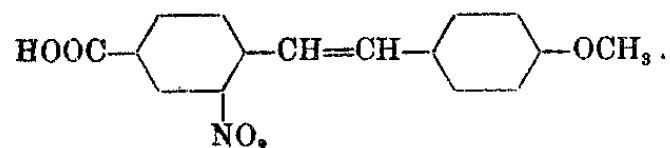
Kaliumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)K$.

0,1150 g lufttrockene Subst. verloren beim Erhitzen 0,0050 g an Gewicht.

Ber. für Monohydrat 5,07; Gef. 4,34% H_2O .

0,1100 g erhitzte, wasserfreie Subst. nahmen an der Luft 0,0024 g = 2,18% H_2O auf.

3. 2-Nitro-4'-methoxystilben-4-carbonsäure,



Die Darstellung der Säure siehe bei P. Pfeiffer [Ber. 48, 1801 (1915)]. Dort sind auch das Natrium- und Kaliumsalz beschrieben; sie wurden jetzt eingehender untersucht.

Natriumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)Na$.

Von diesem Salz leitet sich ein Nonahydrat, Heptahydrat, Pentahydrat, Dihydrat und Monohydrat ab, die der Reihe nach beschrieben werden sollen. Das von Pfeiffer angegebene Hexahydrat haben wir nicht wieder auffinden können.

a) Nonahydrat. Dieses Hydrat ist neu; man erhält es auf folgende Weise: Eine bei Siedetemperatur gesättigte,

wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird schnell in einer guten Kältemischung abgeschreckt, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit nicht gefriert. Es scheiden sich glänzende, bronzebraune Schuppen aus, die sofort auf eine gutgekühlte Tonplatte gebracht werden. Sobald sich der größte Teil der Mutterlauge eingesogen hat, wird die Tonplatte gewechselt. Nach kurzer Zeit läßt sich das Hydrat fast völlig trocken in ganz dünnen Blättchen abheben, die dann vorsichtig zwischen kaltem Filtrierpapier abgepreßt werden. Man darf hierbei nicht zu stark drücken, da sonst das nächstniedere grüngelbe Hydrat entsteht.

Die Analyse des bronzebraunen Hydrats muß schnell durchgeführt werden, bevor die Umwandlung in das grüngelbe Hydrat eingesetzt hat.

1. 0,3910 g verloren bei 100° 0,1320 g H₂O.
2. 0,3368 g „ bei 100° 0,1163 g H₂O.
3. 0,1806 g „ bei 100° 0,0568 g H₂O.

Ber. für Nonahydrat 33,52% H₂O.

Gef. 1. 33,68; 2. 34,53; 3. 31,45, also im Mittel 33,22% H₂O.

Bei der Probe 3 wurde noch besonders festgestellt, daß das Salz bei etwa – 3° an freier Luft unter Verlust von zwei Molekülen Wasser zunächst in das grüngelbe Heptahydrat übergeht, welches dann seinerseits beim Erhitzen auf 100° das wasserfreie Salz liefert.

b) Heptahydrat. Zur Darstellung dieses Hydrats läßt man das Nonahydrat so lange in einem offenen Gefäße bei – 5 bis – 3° stehen (oder auf der Tonplatte liegen), bis die Farbe gleichmäßig grüngelb geworden ist.

1. 0,0739 g verloren bei 100° 0,0208 g H₂O.
2. 0,1108 g „ bei 100° 0,0332 g H₂O.
3. 0,1714 g „ bei 100° 0,0476 g H₂O.

Ber. für Heptahydrat 28,17% H₂O.

Gef. 1. 28,15; 2. 29,96; 3. 27,77, im Mittel 28,63% H₂O.

c) Pentahydrat. Läßt man eine bei gewöhnlicher Temperatur (15–20°) gesättigte Lösung des Natriumsalzes in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten, so krystallisiert das Pentahydrat in citronengelben, langen Nadeln aus. Es ist eine recht stabile Verbindung, die sich an der Luft tagelang unverändert hält; erst nach 14 Tagen wurde eine ge-

ringe Gewichtsabnahme beobachtet. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bleibt braunrotes, wasserfreies Salz zurück.

1. 0,1080 g gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0243 g H_2O .

2. 0,0622 g gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0144 g H_2O .

Ber. für Pentahydrat 21,90; Gef. 1. 22,50; 2. 23,15% H_2O .

d) Dihydrat. Dieses Hydrat wurde nach dem von P. Pfeiffer angegebenen Verfahren — langsames Erkaltenlassen einer heißgesättigten, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes — erhalten. Es bildet ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches sich an der Luft wochenlang unverändert hält; es tritt weder eine Farben- noch eine Gewichtsänderung ein. Erhitzt man das Salz auf höhere Temperatur, so wird der gesamte Wassergehalt abgegeben und es bleibt braunoranges, wasserfreies Salz zurück, welches an der Luft nur eine geringe Menge Wasser aufnimmt (0,8 %); hierbei ändert sich die Farbe nach orange.

0,2192 g verloren bis 170° 0,0223 g an Gewicht.

Ber. für Dihydrat 10,11; Gef. 10,17% H_2O .

Das Dihydrat entsteht auch beim Verwittern des bronzebraunen Nonahydrats; dieses geht an freier Luft zunächst in das grüngelbe Heptahydrat und dann allmählich in orangegelbes Dihydrat über. Nach etwa 3 Wochen ist die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur beendet.

0,1195 g des Salzes verloren dann beim Erhitzen noch 0,0125 g H_2O .

Ber. für Dihydrat 10,11; Gef. 10,46% H_2O .

e) Monohydrat. Eine gute Darstellungsweise kann für dieses Hydrat nicht angegeben werden. Wir erhielten es einmal folgendermaßen: Eine Lösung von 0,5 g Säure in 35 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 0,5 g NaOH in 25 ccm Wasser versetzt. Dann wurde die Lösung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und der Krystallisation überlassen. Es schied sich ein kanariengelbes Salz aus, welches 1 Mol. Wasser enthielt.

0,1374 g verloren beim Erhitzen 0,0072 g an Gewicht.

Ber. für Monohydrat 5,30; Gef. 5,24% H_2O .

f) Wasserfreies Salz. Entsteht aus allen Hydraten beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Steigt die Temperatur beim Entwässern der Hydrate nicht über 140° , so ist das wasserfreie Salz orangefarben. Erhitzt man dann weiter bis 200° , so wird die Farbe des Salzes tiefer braunorange. An der Luft nimmt das braunorange Salz nur geringe Mengen Wasser auf (etwa 1%), wobei die Farbe an Tiefe verliert.

Kaliumsalz, $(C_{16}H_{12}O_5N)K$.

Vom Kaliumsalz scheint sich nur ein Dihydrat abzuleiten: Schöne, orangefarbene Blättchen, die luftbeständig sind. Sie verlieren bis 140° fast ihren gesamten Wassergehalt, ohne daß eine wesentliche Farbänderung erfolgt. Erhitzt man dann weiter bis 200° , so wird die Farbe etwas tiefer bei minimaler Wasserabgabe. An der Luft nimmt das Salz wieder etwas Wasser auf und wird dabei orangefarben (wie das ursprüngliche Hydrat).

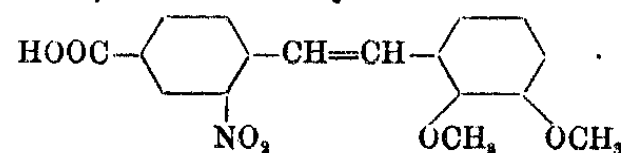
0,1445 g lufttrockene Subst. verloren bis 140° 0,0147 g H_2O .

Ber. für Dihydrat 9,65; Gef. 10,17% H_2O .

Beim weiteren Erhitzen bis 200° tritt noch ein weiterer Gewichtsverlust von 0,0002 g ein.

0,1296 g wasserfreie Subst. nahmen an der Luft zu um 0,0020 g = 1,5%.

4. 2-Nitro-2',3'-dimethoxystilben-4-carbonsäure,



a) Nitril der Reihe. Das Nitril wurde durch Kondensation des o-Vanillinmethyläthers mit o-Nitro-p-tolunitril erhalten. Darstellung des o-Vanillinmethyläthers nach F. Noeltzing [A. ch. [8] 19, 476 (1910)], des o-Nitro-p-tolunitrils nach P. Pfeiffer¹⁾ [Ber. 51, 554 (1918)].

Man gibt zu einem innigen Gemisch von 2 g o-Vanillinmethyläther und 2 g o-Nitro-p-tolunitril 10 Tropfen Piperidin und erhitzt das Ganze im Ölbad langsam auf 110° . Nach $1-1\frac{1}{2}$ Stunden ist das Reaktionsgemisch erstarrt; es wird

¹⁾ Vgl. hierzu auch G. Banse, Ber. 27, 2961 (1894).

nach dem Erkalten zerkleinert, mit Alkohol gewaschen und mehrfach aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Citronengelbe, feinblättrige Krystalle vom Schmp. 152° . Sie können mehrere Stunden auf 140° erhitzt werden, ohne daß eine Farbveränderung erfolgt. Ausbeute an reinem Nitril aus je 2 g der Komponenten 2,4 g. Bei Anwendung größerer Mengen Ausgangsmaterial tritt leicht Verharzung ein.

0,1391 g gaben 10,9 ccm N bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	9,04	9,14 %.

b) Säure. Man verseift das Nitril der Reihe mit Kali (vgl. die Darstellung des Kaliumsalzes) und fällt die freie Säure aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure aus. Aus Eisessig umkrystallisiert: grünstichig fahlgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 235° . Beim Erhitzen ändert die Säure ihre Farbe nicht, auch findet keine Gewichtsabnahme statt.

0,0947 g gaben 3,6 ccm N bei 22° und 768 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_6N$:		Gefunden:
N	4,26	4,45 %.

c) Methylester. Man schlämmt 0,7 g der Säure in 60 ccm Methylalkohol auf, gibt 2,5 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch 15 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Beim langsamen Erkalten scheidet sich dann der Ester in grünlichgelben, glänzenden Nadeln aus. Schmp. 112° . Beim Erhitzen findet weder eine Farbänderung noch eine Gewichtsverminderung statt.

0,2411 g gaben 8,8 ccm N bei 20° und 753 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N$:		Gefunden:
N	4,08	4,21 %.

d) Natriumsalz, $(C_{17}H_{14}O_4N)Na \cdot 2H_2O$. Man fügt zu 2 g Nitril 100 ccm Alkohol und eine Lösung von 24 g NaOH in 100 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol, und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden. Nach 2—3 Stunden wird heiß filtriert. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz wird aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Breite, glänzende, goldgelbe Nadeln, die wasserhaltig sind. Erhitzt man das Salz auf 100° , so verliert es innerhalb 2 Stunden fast den gesamten Wassergehalt, ohne daß eine

Farbänderung erfolgt. Bei weiterem Erhitzen auf 140° erfolgt noch eine geringe H_2O -Abgabe, wobei sich die Farbe nach kanariengelb verschiebt. An der Luft nimmt das erhitzte, wasserfreie Salz nur unbedeutend an Gewicht zu.

H_2O -Bestimmung. 0,1543 g gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,0124 g, bei 140° einen weiteren von 0,0016 g.

Ber. für Dihydrat 9,30; Gef. 9,07% H_2O .

Na-Bestimmung. 0,2010 g lufttrockene Subst. gaben 0,0322 g Na_2SO_4 .

Ber. für Dihydrat 5,94; Gef. 5,19% Na.

e) Kaliumsalz, $(C_{17}H_{14}O_6N)K, H_2O$. Man versetzt 1 g Nitril mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser und 75 ccm 96 prozent. Alkohol, und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, dann noch kurze Zeit ohne einen solchen, um einen Teil des Alkohols zu verjagen. Beim Erkalten der bräunlichgelben klaren Lösung scheidet sich das Kaliumsalz aus, welches aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert wird. Es bildet leuchtend orangefarbene Nadeln, die beim Erhitzen auf 90 bis 100° (1 Stunde lang) nur eine geringe Gewichtsabnahme und keine Farbänderung erfahren. Beim weiteren Erhitzen auf 140° wird das Salz wasserfrei, wobei eine merkliche Farbaufhellung erfolgt (das Salz färbt sich fahlgelb). Dieses erhitzte Salz nimmt an der Luft wieder 1 Mol. Wasser auf, wobei aber die Farbe nicht wieder orange gelb, sondern nur goldgelb wird. Dieses goldgelbe Salz geht beim Umkrystallisieren aus KOH-haltigem Wasser wieder in orange gelbes Salz über.

H_2O -Bestimmung.

1. 0,1168 g lufttrockene Subst. gaben bei 100° (in 1 Stunde) eine Gewichtsabnahme von 0,0012 g, bei weiterem Erhitzen auf 140° eine Gesamtabnahme von 0,0064 g.

2. 0,4064 g lufttrockene Subst. gaben bei 135° eine Gewichtsabnahme von 0,0208 g.

Ber. für Monohydrat 4,68; Gef. 1. 5,48, 2. 5,12% H_2O .

3. 0,3859 g erhitztes Salz nahmen an der Luft zu um 0,0191 g.

Ber. für Aufnahme von 1 Mol. H_2O 4,90; Gef. 4,95% Zunahme.

K-Bestimmung.

0,0658 g wasserfreies Salz gaben 0,0161 g K_2SO_4 .

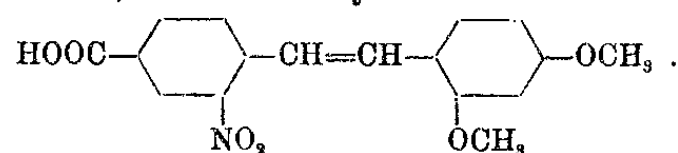
Berechnet für $C_{17}H_{14}O_6NK$:

K 10,65

Gefunden:

10,98%.

5. 2-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure,



a) Nitril der Reihe. Das Nitril der Reihe wurde durch Kondensation von o,p-Dimethoxybenzaldehyd mit o-Nitro-p-tolunitril erhalten. Zur Darstellung des o,p-Dimethoxybenzaldehyds¹⁾ wurde käuflicher Resorcyaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, bei Wasserbadtemperatur, mit Dimethylsulfat möglichst erschöpfend methyliert. Trennung der Methylierungsprodukte von unverändertem Resorcyaldehyd durch Wasserdampfdestillation; nur die Methylierungsprodukte sind flüchtig. Trennung des o,p-Dimethoxybenzaldehyds und des o-Oxy-p-methoxybenzaldehyds voneinander durch Ausziehen der ätherischen Lösung mit 5prozent. wäßriger Natronlauge. Der reine, aus Alkohol umkrystallisierte Dimethoxybenzaldehyd bildet farblose Nadelchen vom Schmp. 66°, die mit Eisenchlorid keine Farbreaktion geben.

Zur Kondensation gibt man zu einem Gemisch von 2 g o-Nitro-p-tolunitril und 2,1 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd 5 bis 10 Tropfen Piperidin und erhitzt im Ölbad langsam auf 110°. Nach 1—2 Stunden erstarrt die Reaktionsmasse zu einem rot-orangen Krystallkuchen, der nach dem Erkalten abgesaugt, gut mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Ausbeute an Rohprodukt 3,7 g. Aus Eisessig umkrystallisiert: Weiche, orangefarbene Krystalle vom Schmp. 178° (Ausbeute 3,1 g); schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther und besonders in Ligroin, leicht löslich in heißem Eisessig. Verschiedenfarbige Formen wurden nicht beobachtet.

0,0710 g gaben 5,7 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$:

N 9,04

Gefunden:

9,33 %.

b) Freie Säure. Man erhält die freie Säure der Reihe durch Verseifen des Nitrils mit Alkali (vgl. Darstellung der Alkalisalze) und Ansäuern der alkalischen Lösung. Die Säure fällt in orangefarbenen Flocken aus. Man erwärmt die Flüssig-

¹⁾ Vgl. hierzu Tiemann u. Parisius, Ber. 13, 2370 (1880); Gattermann, Ber. 41, 1612 (1908); Bouveault, Chem. Zentralbl. 1896, II, 378.

keit, um ein Zusammenballen der Flocken zu bewirken, filtriert dann ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. In Wasser ist die Säure unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in heißem Eisessig, schwerer in heißem Alkohol und am schwersten in heißem Benzol.

Bei der Krystallisation aus heißem Alkohol scheidet sich die Säure in feinen, weichen, orangefarbenen Nadeln aus, die bei 252° schmelzen. Sie verändern ihre Farbe beim Erhitzen auf höhere Temperatur nicht, auch zeigen sie beim Erhitzen keine Gewichtsabnahme.

In Form hellgelber Krystalle erhält man die Säure, wenn man ihre bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte, alkoholische Lösung ein wenig eindampft und nun in der Kälte krystallisieren läßt. Hier liegt ein Solvat der Säure vor. Beim längeren Liegen bei Zimmertemperatur (etwa 18 Stunden lang), schneller beim Erwärmen, gibt die gelbe Säure ihren Alkoholgehalt ab und geht dabei in die orangefarbene Säure über.

0,0669 g gelbe Säure zeigten bei 150° einen Gewichtsverlust von 0,0086 g.

Berechnet für $\frac{1}{2}\text{C}_9\text{H}_6\text{OH}$:	Gefunden:
Alkohol 6,53	5,38 %.

Beim Krystallisieren aus Benzol verhält sich die Säure ebenso wie beim Krystallisieren aus Alkohol. Es lassen sich auch hier, je nach den Krystallisationsbedingungen, orangefarbene und gelbe Krystalle isolieren. Ob die gelben Krystalle wiederum Lösungsmittel addiert haben, wurde nicht näher untersucht, da sie so labil sind, daß sie schon in der Mutterlauge bald in die orangefarbenen übergehen.

Wenn wir eine Lösung der rohen Säure in heißem Eisessig langsam erkalten lassen, so erhalten wir nebeneinander zwei Sorten von Krystallen, solche von orangeroter und solche von gelber Farbe. Letztere (von langgestreckter Form) sind wenig beständig; sie gehen allmählich in der Mutterlauge, schneller bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und noch schneller beim Erhitzen auf 130° in die orangeroten Krystalle über, ohne wesentlich ihre Krystallgestalt zu ändern. Wird das Krystallgemisch im zugeschmolzenen Röhrchen bei $+5^{\circ}$ aufbewahrt, so sind nach 24 Stunden alle gelben Krystalle in orangerote übergegangen. Die gelbe Form wird rein erhalten,

wenn man eine kalte Eisessiglösung der Säure im Vakuum krystallisieren läßt und die Lösung mit einigen, aus einem frisch dargestellten Krystallgemisch der orangeroten und gelben Form ausgelesenen, sauber abgeputzten gelben Kryställchen impft.

Die gelbe Form der aus Eisessig krystallisierten Säure erwies sich als essigsäurehaltig. Zur Analyse wird die frisch dargestellte, reine gelbe Säure über Natronkalk in einem mit einer Kältemischung abgekühlten Exsiccator getrocknet.

0,0655 g Säure gaben beim Erhitzen bis 170° einen Gewichtsverlust von 0,0094 g.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_6N, CH_3COOH$:	Gefunden:
CH_3COOH 15,42	14,35 %.

Will man die orangerote Form in reinem Zustande erhalten, so löst man die rohe Säure in heißem Eisessig und läßt die warme Lösung krystallisieren. Die so gewonnene orangerote Form ist lösungsmittelfrei.

Es existieren also mehrere Solvate der Säure, die gelb gefärbt sind. Das Solvat aus Alkohol hinterläßt beim Erhitzen eine orangefarbene, das Solvat aus Eisessig eine orangerote lösungsmittelfreie Form.

Analyse der orangefarbenen Form.

0,2250 g gaben 8,5 ccm N bei 20° und 763 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_6N$:	Gefunden:
N 4,26	4,42 %.

c) Pyridinsalz der Säure. Das Pyridinsalz der Säure existiert in zwei Formen, einer goldgelben und einer orangefarbenen. Beide enthalten etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Pyridin.

Die goldgelbe Form des Pyridinsalzes erhält man am besten durch Krystallisation einer konzentrierten heißen Lösung der orangen oder orangeroten Form der Säure aus Pyridin in einem geschlossenen Gefäß.

Um die orangefarbene Form des Pyridinsalzes zu gewinnen, verreibt man die frisch hergestellte (essigsäurehaltige) gelbe Säure mit ganz wenig Pyridin, wobei Säure wie Pyridin gut abgekühlt sein müssen.

Beim Aufbewahren der orangefarbenen Form im Exsiccator neben Pyridin tritt allmählich eine Umwandlung in die goldgelbe Form ein. Der Farbenunterschied der beiden

Pyridinsalze beruht nicht etwa auf verschiedener Korngröße; er bleibt auch beim Verreiben der Salze bestehen.

Es gelang nicht, die beiden Formen des Pyridinsalzes eindeutig bestimmten Formen der freien Säure zuzuordnen.

Der Pyridingehalt der beiden Pyridinsalze wurde durch Erhitzen der Salze im Vakuumtrockenapparat auf 105° bestimmt.

Pyridingehalte.

1. Goldgelbes Salz, aus heißer Pyridinlösung der orangeroten Säure, 24,07 %.
2. Goldgelbes Salz, Verreiben der orangefarbenen Säure mit wenig Pyridin bei 15°, 24,44 %.
3. Orangefarbenes Salz, Verreiben der gelben Säure (aus Eisessig) mit wenig Pyridin bei 0°, 26,67 %.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_6N$, $1\frac{1}{2}$ Py: $C_{17}H_{15}O_6N$, 1 Py:
 Py 26,49 19,36 %.

d) Methylester der Säure. Der Versuch, den Methylester durch Behandeln des Nitrils der Reihe mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff darzustellen, gelang nur unvollkommen, da beim Filtrieren des Reaktionsproduktes Verharzung eintrat. Die direkte Veresterung der zugehörigen Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure führte ebenfalls nicht ganz zum Ziel. Der auf diesem Wege gewonnene Ester ließ sich nur schlecht reinigen. Am besten erhält man den Ester durch Kondensation von o-Nitro-p-toluylsäuremethylester mit o,p-Dimethoxybenzaldehyd. Der o-Nitro-p-toluylsäureester ließ sich glatt durch Verestern des o-Nitro-p-tolunitrils mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff bei Wasserbadtemperatur gewinnen. Seidenartige, farblose Nadelchen vom Schmp. 45°.

Zur Kondensation wurde ein Gemisch von 0,5 g o-Nitro-p-toluylsäuremethylester, 0,42 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd und 4 Tropfen Piperidin im Ölbad 2 Stunden lang auf 110° erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine orangefarbene, krystallinische Masse ab, die nach dem Absaugen und Trocknen den Schmp. 121° zeigte. Aus Eisessig umkrystallisiert: Körniges, orangefarbenes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 130°.

0,1387 g gaben 7,9 ccm N bei 13° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N$: Gefunden:
 N 4,08 4,17 %.

e) Äthylester der Säure. Man schlämmt 0,5 g der Säure in 5 ccm absolutem Alkohol auf, gibt 2 g konzentrierte Schwefel-

säure hinzu und erhitzt das Gemisch etwa 17 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis sich die Carbonensäure aufgelöst hat. Beim Erkalten der Lösung auf dem Wasserbade scheiden sich dann goldorangefarbene Blättchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 100° schmelzen. Ausbeute 0,5 g.

0,0712 g gaben 2,4 ccm N bei 13° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6N$:	Gefunden:
N 3,92	3,99 %.

f) Natriumsalz. Man versetzt eine Lösung von 1 g des Nitrils der Reihe in 50 ccm Alkohol mit einer Lösung von 12 g NaOH in 50 ccm Wasser + 25 ccm Alkohol und erhitzt das Gemisch etwa 2–3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann wird die Lösung heiß filtriert und erkalten gelassen. Das Natriumsalz scheidet sich so in kanariengelben Blättchen aus, die abgesaugt und mit den Krystallen vereinigt werden, die aus dem etwas eingedampften Filtrat ausfallen.

In den kanariengelben Krystallen liegt das Monohydrat des Natriumsalzes vor. Erhitzt man dieses Hydrat auf etwa 115° (2 Stunden lang), so verliert es fast seinen gesamten Wassergehalt, wobei sich die Farbe nicht wesentlich ändert. Eine ganz geringe Farbvertiefung (ohne H_2O -Verlust) tritt erst ein, wenn das Salz weiterhin auf etwa 140° erwärmt wird. Lassen wir nun die Temperatur auf 180 – 200° steigen, so setzt eine bedeutende Farbvertiefung ein; das Salz färbt sich orangerot, gleichzeitig erfolgt eine minimale Gewichtsabnahme. Diese orangerote Farbe bleibt erhalten, wenn man das Salz in geschlossenem Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt; an der Luft nehmen die Krystalle wieder Wasser auf (etwa 1 Mol. H_2O), wobei die Farbe in matt bräunlichgelb bis goldgelb umschlägt. Dieses goldgelbe Hydrat wird beim Erhitzen wieder orangerot, aber schon bei tieferer Temperatur (160 bis 170°) als das ursprüngliche kanariengelbe Hydrat. Krystallisiert man das goldgelbe Hydrat aus Wasser um, so entsteht wieder das kanariengelbe Hydrat.

Analyse des kanariengelben Hydrats.

1. 0,1144 g lufttrockenes Salz gaben beim Erhitzen bis 200° eine Gewichtsabnahme von 0,0054 g.

2. 0,1071 g lufttrockenes Salz gaben beim Erhitzen bis 200° eine Gewichtsabnahme von 0,0057 g.
3. 0,2972 g lufttrockenes Salz gaben bei 115° 0,0160 g H₂O ab (5,38%), beim weiteren Erhitzen bis 140° nichts mehr und beim weiteren Erhitzen bis 200° noch 0,0002 g.

Berechnet für (C ₁₇ H ₁₄ O ₆ N)Na, H ₂ O:	Gefunden:
H ₂ O 4,88	1. 4,72; 2. 5,32; 3. 5,45 %.

0,1539 lufttrockenes Salz (dargestellt aus reiner orangeroter Säure mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge) gaben 0,0260 g Na₂SO₄.

Berechnet für (C ₁₇ H ₁₄ O ₆ N)Na, H ₂ O:	Gefunden:
Na 6,23	5,47 %.

Zahlreiche weitere Na-Bestimmungen des Natriumsalzes gaben ebenfalls etwas zu tiefe Werte.

Wasseraufnahme des orangeroten, wasserfreien Salzes.

0,2810 g wasserfreies Salz nahmen an der Luft zu um 0,0156 g.

Berechnet für Aufnahme von 1 Mol. H₂O: 5,13 %.

Gefunden: 5,55 % Zunahme.

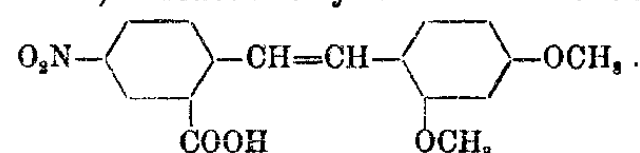
g) Kaliumsalz. Die Darstellung und die Eigenschaften des Kaliumsalzes entsprechen ganz denen des Natriumsalzes. Vor allem gibt auch das Kaliumsalz ein Monohydrat, welches kanariengelb gefärbt ist. Dieses verliert beim Erhitzen bis 115° fast seinen gesamten H₂O-Gehalt, ohne daß sich die Farbe wesentlich ändert. Beim weiteren Erhitzen bis 140° erfolgt weder eine H₂O-Abgabe, noch eine wesentliche Farbvertiefung; eine solche setzt erst beim Erhitzen bis auf 200° ein. Das Salz färbt sich dann orangerot, indem gleichzeitig (nicht immer) eine ganz minimale Gewichtsabnahme eintritt. Läßt man das orangerote, wasserfreie Salz bei Luftabschluß erkalten, so behält es seine Farbe unverändert bei; an freier Luft wird wieder Wasser aufgenommen (0,5—1,5 Mol. H₂O), wobei sich die Farbe nach matt bräunlichgelb bis goldgelb verschiebt.

Analyse des kanariengelben Kaliumsalzes.

1. 0,0482 g lufttrockene Subst. verloren bei 200° 0,0021 g H₂O.
2. 0,1085 g " " " " 200° 0,0056 g H₂O.
3. 0,0950 g " " gaben 0,0216 g K₂SO₄.

Berechnet für (C ₁₇ H ₁₄ O ₆ N)K, H ₂ O:	Gefunden:
H ₂ O 4,68	4,36 5,16 %
K 10,15	— 10,20 "

6. 4-Nitro-2',4'-dimethoxystilben-2-carbonsäure,



a) Nitril der Säure. Man erhitzt ein inniges Gemisch von 0,5 g p-Nitro-o-tolunitril und 0,5 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd nach Zusatz von 10 Tropfen Piperidin auf dem Ölbad am Steigrohr 2 Stunden lang auf 110—120°. Umkrystallisieren des roten, körnigen Kondensationsproduktes aus Alkohol oder Eisessig. Rotorange Nadeln vom Schmp. 161°. Anzeichen von Farbendimorphismus liegen nicht vor.

0,1018 g gaben 8,0 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
N 9,03	9,31 %.

Alle Versuche, das Nitril mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff zu verestern, verliefen, wie zu erwarten war, negativ. Ebenso gelang es nicht, das Nitril mit alkoholischem oder wäßrigem Kali zu verseifen; es trat jedesmal weitgehende Verharzung ein.

b) Freie Säure. Zur Darstellung der Säure der Reihe wurde das p-Nitro-o-tolunitril über das zugehörige Amid in den p-Nitro-o-toluylsäuremethylester (Schmp. 68°) übergeführt; dann wurde der Ester mit o,p-Dimethoxybenzaldehyd kondensiert und das Kondensationsprodukt mit wäßriger Soda aufgearbeitet.

Zur Kondensation versetzt man ein gut durchgemischtes Gemenge von 2 g p-Nitro-o-toluylsäuremethylester und 1,7 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd mit 20 Tropfen Piperidin und erhitzt das Ganze 3—4 Stunden lang im Ölbad auf 180—200°. Dann erwärmt man das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit verdünnter wäßriger Sodalösung, filtriert, säuert die orangefarbene Lösung mit verdünnter Salzsäure an und krystallisiert den flockigen, orangefarbenen Niederschlag aus Eisessig um. Die reine Säure bildet bräunlichorange, feine Nadelchen vom Schmp. 233—235°. Verschiedenfarbige Formen scheinen nicht zu existieren.

Der in Soda unlösliche Teil des Kondensationsproduktes ergab beim Umkrystallisieren aus Eisessig ein feinkörniges, orangefarbenes Pulver vom Schmp. 265°, in welchem wahrscheinlich das Piperidid der Reihe vorliegt.

Analyse der Säure.

0,1192 g gaben 4,5 ccm N bei 15° und 749 mm.

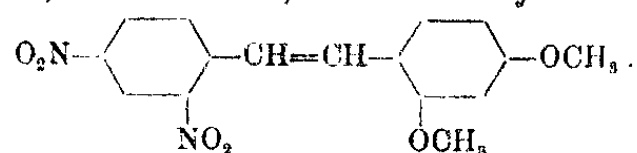
Berechnet für $C_{17}H_{18}O_6N$:	Gefunden:
N 4,26	4,41 %.

c) Methylester der Reihe. Man gibt zu einer Aufschlämmung von 0,5 g Säure in 25 ccm Methylalkohol 1 g konzentrierte Schwefelsäure und erwärmt das Gemisch so lange auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (etwa 10 Stunden lang), bis völlige Lösung eingetreten ist. Dann filtriert man heiß und läßt die Flüssigkeit auf einem sich langsam abkühlenden Wasserbade erkalten. Es scheidet sich so der Ester in kleinen gelborangen Blättchen aus, die bei 151° schmelzen. Im Vakuumexsiccator verliert der Ester an Gewicht und geht dabei in eine dunkelbraunorange, körnige Masse über.

0,0846 g exsiccatortr. Subst. gaben 3,0 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N$:	Gefunden:
N 4,08	4,16 %.

7. 2,4-Dinitro-2',4'-dimethoxystilben,



Man gibt zu 4 g o,p-Dimethoxybenzaldehyd und 4,2 g o,p-Dinitrotoluol 16 Tropfen Piperidin und erhitzt das Gemisch eine Stunde lang auf 120°. Man erhält so eine körnige, orangefarbene Masse, die mit etwas Alkohol ausgewaschen wird. Ausbeute an Kondensationsprodukt fast quantitativ (8,1 g). Aus heißem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert: Orangefarbene bis bronzebraune Krystalle, die beim Verreiben ein und dasselbe orangefarbene Pulver geben. Schmp. 170°.

0,1588 g gaben 11,6 ccm N bei 14° und 762 mm.

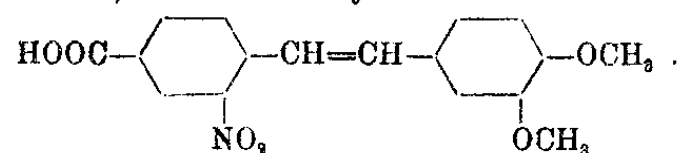
Berechnet für $C_{18}H_{14}O_6N_2$:	Gefunden:
N 8,49	8,71 %.

Nach Stoermer¹⁾ soll das dem 2,4-Dinitro-2',4'-dimethoxystilben zugrunde liegende 2,4-Dinitrostilben außer in der bekannten gelben noch in einer zweiten roten Form existieren; die beiden Formen sollen auch verschiedenfarbige Lösungen

¹⁾ Ber. 55, 1235 (1922).

geben. Obgleich wir die von Stoermer angegebenen Vorschriften zur Darstellung der roten Form mehrfach nachgearbeitet haben, gelang es uns nicht, diese zu fassen. Es wäre daher sehr zu begrüßen, wenn Stoermer seine Reaktionsbedingungen möglichst genau angeben würde.

8. 2-Nitro-3',4'-dimethoxystilben-4-carbonsäure,



a) Nitril der Reihe. Dargestellt durch Kondensation von Vanillinmethyläther mit o-Nitro-p-tolunitril. Der Vanillinmethyläther wurde durch Methylieren des Vanillins in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat erhalten.¹⁾ Die Ausbeuten entsprechen nie den in der Literatur angegebenen; Schmelzpunkt des Methyläthers 42°.

Man erhitzt ein Gemisch von 2,1 g Vanillinmethyläther, 2 g o-Nitro-p-tolunitril und 5—10 Tropfen Piperidin im Ölbad langsam auf 110—120°. Nach 1—2 Stunden erstarrt die Reaktionsmasse zu einem kanariengelben Krystallkuchen, der zerkleinert, abgesaugt und mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen wird. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet das Nitril leuchtend goldgelbe, kleine Blättchen vom Schmp. 177°. Bei etwa 160° vertieft sich die Farbe der Krystalle etwas nach orange hin, kurz vor dem Schmelzen ist sie braun geworden; die erstarrte Schmelze nimmt allmählich wieder die ursprüngliche goldgelbe Farbe an.

0,1668 g, bei 100° getrocknete Subst., gaben 13,2 ccm N bei 21° und 761 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$:

N

9,04

Gefunden:

9,20 %.

b) Freie Säure. Man schlämmt 2 g Nitril in 100 ccm 96prozent. Alkohol auf, gibt eine Lösung von 20 g KOH in 100 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol hinzu und kocht das Gemisch etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann filtriert man die heiße, braunrote Lösung und säuert sie mit verdünnter Essigsäure an. Die freie Säure

¹⁾ K. W. Rosenmund, Ber. 43, 3415 (1910).

fällt so in gelben Flocken aus. Ausbeute an Rohprodukt 1,9 g vom Schmp. 237°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig werden goldgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 240° erhalten.

Die aus Eisessig krystallisierte goldgelbe Säure enthält Essigsäure, welche beim Erhitzen abgegeben wird. Der Essigsäuregehalt schwankt; er beträgt rund $\frac{1}{2}$ Mol. CH_3COOH pro Säuremolekül. Wird das Erhitzen der goldgelben Säure möglichst vorsichtig durchgeführt, indem man sie im Vakuum zunächst auf 46° und dann, um die letzten Spuren der Essigsäure zu entfernen, noch ganz kurze Zeit auf 120° erwärmt, so entsteht eine essigsäurefreie Säure von schön orangeroter Farbe. An freier Luft nimmt die im geschlossenen Gefäß unbegrenzt haltbare orangerote Säure 1 Mol. Wasser auf und färbt sich wieder goldgelb.

Erhitzt man die orangerote Säure mehrere Stunden lang im Vakuum auf 120°, so färbt sie sich unter Beibehaltung des Glanzes gleichmäßig braun. Ein Gewichtsverlust tritt hierbei nicht ein. Auch die braungewordene Säure geht an der Luft in ein Hydrat über; sie nimmt 1 Mol. Wasser auf und färbt sich dabei bräunlichgelb. Krystallisiert man dieses bräunlichgelbe Hydrat aus Eisessig um, so erhält man wieder die ursprünglichen, essigsäurehaltigen, goldgelben Krystalle.

Die aus Alkohol erhaltenen goldgelben Krystalle der Säure zeigen ein ähnliches Verhalten wie die aus Eisessig gewonnenen.

Analyse.

1. Essigsäuregehalt der aus Eisessig krystallisierten goldgelben Säure.

- a) 0,1147 g über H_2SO_4 getrocknete Säure verloren beim Erhitzen 0,0068 g.
- b) 0,1850 g über H_2SO_4 getrocknete Säure verloren beim Erhitzen 0,0133 g.
- c) 0,0806 g über CaCl_2 getrocknete Säure verloren beim Erhitzen 0,0067 g.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$, $\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$: Gefunden:
 CH_3COOH 8,35 a) 5,92; b) 7,18; c) 8,31%.

2. Wasseraufnahme der essigsäurefreien orangeroten Säure.

- 0,1077 g nahmen an der Luft zu um 0,0059 g.
- 0,1079 g nahmen an der Luft zu um 0,0049 g.

Ber. für Aufnahme von 1 Mol. H_2O 5,47; Gef. 5,48, 4,54% Zunahme.

3. Wasseraufnahme der essigsäurefreien braunen Säure.

0,1725 g nahmen an der Luft zu um 0,0105 g.

0,0618 g nahmen an der Luft zu um 0,0038 g.

Ber. für Aufnahme von 1 Mol. H_2O 5,47; Gef. 6,08, 6,15% Zunahme.

4. Stickstoffgehalt der orangeroten Säure.

0,1014 g gaben 3,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_6N$:	Gefunden:
N 4,26	4,43 %.

c) Methylester der Säure. Man versetzt eine Aufschlämmung von 1 g der Säure in 50 ccm Methylalkohol mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt 17 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Es bildet sich eine klare, goldgelbe Lösung, aus der sich beim langsamen Erkalten der Methylester in Form leuchtend goldgelber, kleiner Blättchen abscheidet. Aus Eisessig umkrystallisiert: Schmp. 175°. Der Ester ist beim Erhitzen gewichts- und farbkonstant.

0,1900 g gaben 7,0 ccm N bei 21° und 761 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N$:	Gefunden:
N 4,08	4,28 %.

d) Äthylester der Säure. Die Darstellung dieses Esters entspricht ganz der des Methylesters der Reihe. Goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 158°. Beim Erhitzen findet eine geringe Gewichtsabnahme statt; die Farbvertiefung ist hierbei nur gering.

0,2252 g getrocknete Subst. gaben 7,6 ccm N bei 21° und 758 mm.

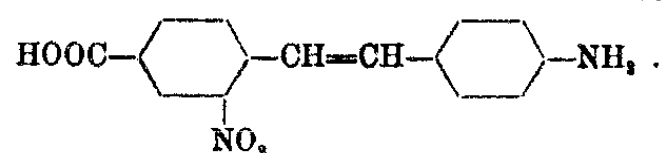
Berechnet für $C_{19}H_{19}O_6N$:	Gefunden:
N 3,92	3,91 %.

e) Kaliumsalz der Säure. 1 g Nitril wird 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit einer Lösung von 10 g KOH in 50 ccm Wasser + 75 ccm 96 prozent. Alkohol erhitzt. Es bildet sich eine klare Lösung, aus der beim Erkalten das Kaliumsalz in weichen, goldgelben Blättchen auskrystallisiert. Das Salz verändert beim Erhitzen weder Farbe noch Gewicht.

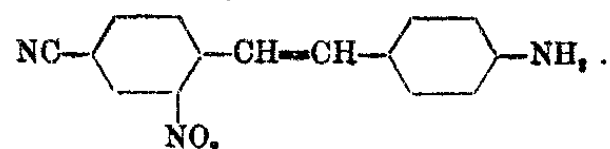
0,1406 g gaben 0,0356 g K_2SO_4 .

Berechnet für $(C_{17}H_{14}O_6N)K$:	Gefunden:
K 10,65	11,86 %.

9. 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure,



a) Nitril der Reihe,



Man erhitzt 0,5 g 2-Nitro-4'-acetylamino-4-cyanstilben [Darstellung vgl. unter b)] mit 15 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und 15 ccm Eisessig 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Sandbade zum Sieden. Es bildet sich eine orange-farbene Lösung, aus der sich beim Erkalten bräunlichgelbe Krystalle des schwefelsauren Salzes der gewünschten Verbindung abscheiden. Behandelt man nun das Reaktionsgemisch mit wäßrigem Ammoniak, so fällt das freie Amin als dunkelroter flockiger Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Bordeauxrote, kleine Blättchen vom Schmp. 202°, die mit Salzsäure ein gelbes, salzsaures Salz geben.

0,0797 g gaben 10,8 ccm N bei 21° und 767 mm.

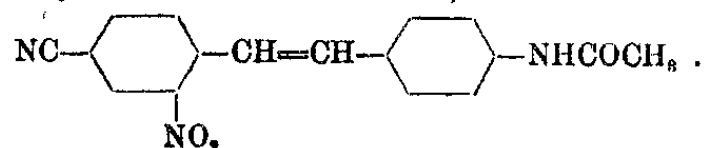
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$:

N 15,85

Gefunden:

15,88 %.

b) Acetylderivat des Nitrils,



Erhalten durch Kondensation von o-Nitro-p-tolunitril mit p-Acetylamino-benzaldehyd. Zur Darstellung des p-Acetylamino-benzaldehyds wurde p-Nitrobenzaldehyd nach Cohn und Springer¹⁾ mit Natriumbisulfit reduziert und dann der p-Aminobenzaldehyd (als salzsaures Salz) mit Essigsäureanhydrid acetyliert, oder aber es wurde p-Nitrotoluol nach dem schon von Friedländer und Lenk²⁾ benutzten Patent von Geigy³⁾ in alkoholischer Lösung mit einer siedenden Lösung von

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 24, 87 (1903).

²⁾ Ber. 45, 2087 (1912).

³⁾ D.R.P. 86874; Friedländer IV, 186.

Schwefelblume in Natronlauge behandelt und dann der entstandene Aminobenzaldehyd wiederum mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Der reine p-Acetylamino-benzaldehyd bildet, aus heißem Wasser krystallisiert, kanariengelbe Kryställchen vom Schmp. 160°.

Zur Kondensation erhitzt man 0,5 g p-Acetylamino-benzaldehyd und 0,5 g o-Nitro-p-tolunitril mit 5 Tropfen Piperidin auf dem Ölbad auf 110°. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet. Die nach dem Erkalten völlig erstarrte Masse preßt man auf Ton ab und krystallisiert sie aus heißem Alkohol ohne Zusatz von Tierkohle um. Man erhält so goldgelbe Nadeln vom Schmp. 245°. Diese sind alkoholhaltig und gehen beim Erwärmen in ein dunkelbraunes, alkoholfreies Produkt über, welches beim Umkrystallisieren aus Alkohol wieder das goldgelbe Ausgangsmaterial zurückgibt. Ausbeute an reinem Kondensationsprodukt 0,2 g.

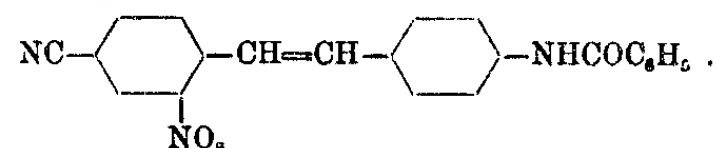
0,2679 g lufttrockene (goldgelbe) Subst. gaben beim Erhitzen auf 100° im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0,0330 g.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N_3$, C_2H_5OH :	Gefunden:
C_2H_5OH 13,04	12,92 %.

0,1122 g (alkoholfrei) gaben 13,6 ccm N bei 23° und 757 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N_3$:	Gefunden:
N 13,68	13,92 %.

c) Benzoylderivat des Nitrils,



Erhalten durch Kondensation von p-Benzoylamino-benzaldehyd mit o-Nitro-p-tolunitril.

Darstellung des p-Benzoylamino-benzaldehyds. Man löst unter Kochen 2 g salzsauren p-Aminobenzaldehyd in 400 ccm Wasser, dem etwas verdünnte Salzsäure zugefügt ist, und gibt zu der heißen Lösung so viel Natronlauge, daß die Reaktion alkalisch wird. Dann setzt man sofort 8 g Benzoylchlorid hinzu und schüttelt das Gemisch gut durch, wobei man darauf achtet, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Es scheidet sich ein rotes Öl ab, welches bei weiterem heftigem Schütteln in einen bräunlichen, flockigen Niederschlag über-

geht. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heißem Wasser um. Der reine Benzoylaminobenzaldehyd bildet schneeweiße Krystalle vom Schmelzpunkt 145°. Die Ausbeute beträgt aus 4 g Aminobenzaldehyd etwa 4,5 g rohes und 2,7 g reines Benzoylderivat.

0,1546 g gaben 8,4 ccm N bei 17° und 764 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N$:
N 6,22

Gefunden:
6,43 %.

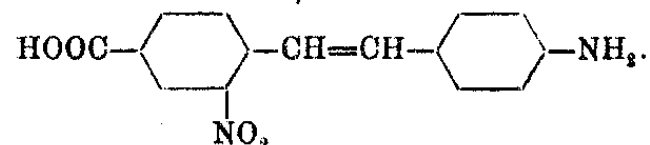
Kondensation. Man erhitzt in einem auf 125° erwärmten Ölbad 1,9 g p-Benzoylaminobenzaldehyd mit 1,9 g o-Nitro-p-tolunitril und 7 Tropfen Piperidin. Sobald die ganze Masse flüssig geworden ist, steigert man die Temperatur auf 130°, worauf die Schmelze in wenigen Minuten unter lebhafter Blasenentwicklung zu einem Krystallkuchen erstarrt. Dieser wird mit wenig Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbes Krystallpulver vom Schmp. 242°. Ausbeute 1,3 g. Beim Erhitzen der Benzoylaminoverbindung im Vakuum findet keine Farbänderung und auch keine Gewichtsabnahme statt.

0,1017 g gaben 9,5 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_3N_3$:
N 11,39

Gefunden:
11,08 %.

d) Freie Aminosäure,



Man suspendiert 0,5 g 2-Nitro-4'-acetylamino-4-cyanstilben in 20 ccm reinem Methylalkohol und leitet durch die Flüssigkeit 2 Stunden lang einen kräftigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff. Beim Erkalten scheiden sich gelbe, blättrige Krystalle ab, die wahrscheinlich ein Gemisch von 2-Nitro-4'-acetylaminostilben-4-carbonsäuremethylester und des salzsauren Salzes des 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäuremethylesters sind. Man saugt den Niederschlag ab, trocknet ihn, schlämmt ihn (0,3 g) in 18 ccm Eisessig auf, gibt 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 2 ccm Wasser hinzu und kocht das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Es bildet sich eine dunkelfarbige Lösung, aus der sich beim Erkalten feine, grünstichig gelbe Nadelchen des schwefelsauren

Salzes der 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure abscheiden. Diese Nadelchen löst man (nach dem Absaugen) in heißem, wäßrigem Ammoniak; beim Erkalten der filtrierten roten Lösung krystallisiert das Ammoniumsalz der gesuchten Säure in glänzenden, schwarzbraunvioletten, lanzettförmigen Nadeln aus.

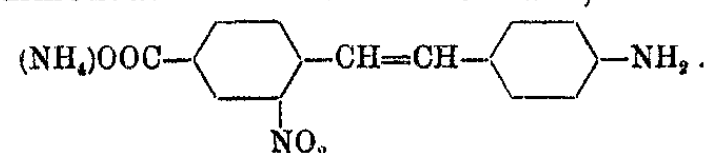
Aus diesem Ammoniumsalz entsteht die freie Säure durch Umsatz mit Essigsäure und Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem Eisessig. Bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 255—263°.

Die freie Säure bildet sich ferner durch bloßes Erhitzen des Ammoniumsalzes im Vakuum. So dargestellt bildet sie ein rotbraunes Pulver vom Schmp. 260—263°.

0,0831 g Säure (dargestellt durch Erhitzen des Ammoniumsalzes) gaben 7,0 ccm N bei 19° und 763 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:
N 9,83	9,89 %.

e) Ammoniumsalz der Aminosäure,



Über die Darstellung des Ammoniumsalzes vgl. die Angabe unter d). Schwarzbraunviolette, lanzettförmige Nadeln, die sich in Wasser blutrot lösen. Die Krystalle enthalten $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, die bei 78° im Vakuum in einer Stunde abgegeben werden.

H_2O -Abgabe.

0,1630 g verloren bei 78° im Vakuum 0,0126 g an Gewicht, ohne daß sich das Aussehen wesentlich änderte.

Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)NH_4, 1\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
H_2O 8,23	7,72 %.

$H_2O + NH_3$ -Abgabe.

0,0988 g gaben bei dreistündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,0134 g; es blieb ein mattbraunes Pulver zurück.

$(C_{15}H_{11}O_4N_2)NH_4, 1\frac{1}{2}H_2O$:

Ber. für $NH_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$: 13,41; Gef. 13,56 % Abnahme.

N-Bestimmung der auf 100° erhitzten Substanz.

0,0831 g gaben 7,0 ccm N bei 19° und 763 mm.

Berechnet für $(C_{15}H_{11}O_4N_2)H$:	Gefunden:
N 9,83	9,89 %.

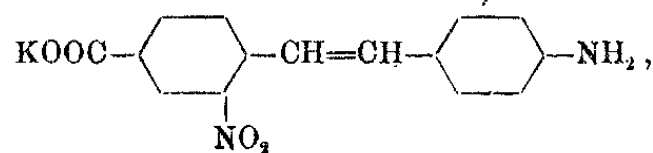
N-Bestimmung des exsiccatorgetrockneten NH_4 -Salzes.

0,0883 g gaben 9,6 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)\text{NH}_4, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:

N 12,80 12,67 %.

f) Kaliumsalz der Aminosäure,



Man kocht 1 g 2-Nitro-4'-acetylamino-4-cyanstilben zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit einer Lösung von 10 g KOH in 50 ccm Wasser + 75 ccm Alkohol. Es bildet sich eine blutrote Lösung, aus der beim Einengen auf dem Wasserbade feine, dunkelbraunviolette Nadelchen des gesuchten Kaliumsalzes krystallisieren.

Das Kaliumsalz enthält 2 Mol. Wasser, die beim Erhitzen im Vakuum auf 80° abgegeben werden, wobei sich die Krystalle dunkelvioletttrot färben. In absolutem Alkohol löst sich das Kaliumsalz mit blutroter Farbe.

0,1222 g lufttrockene Subst. gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0125 g.

Berechnet für $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)\text{K}, 2\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:

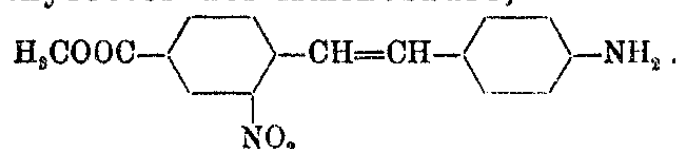
H_2O 10,06 10,23 %.

0,1104 g wasserfreies Salz gaben 0,0305 g K_2SO_4 .

Berechnet für $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2)\text{K}$: Gefunden:

K 12,13 12,40 %.

g) Methylester der Aminosäure,



Darstellung I. Man schlämmt 0,5 g 2-Nitro-4'-amino-4-cyanstilben in reinem Methylalkohol auf und leitet 2 Stunden lang einen kräftigen, trockenen Chlorwasserstoffstrom durch die Flüssigkeit. Es entsteht eine rote Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbe Krystalle des salzsauren Salzes des gesuchten Esters abscheiden.

Durch Erwärmen mit wäßrigem Ammoniak wird das salzsaure Salz in den freien Aminosäureester übergeführt.

Darstellung II. 0,8 g der 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure werden in methylalkoholischer Lösung mit 1,5 ccm

konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur verestert. Das abgeschiedene Sulfat des Esters wird dann mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: Kleine, dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 161°.

0,1328 g gaben 11,1 ccm N bei 20° und 747 mm.

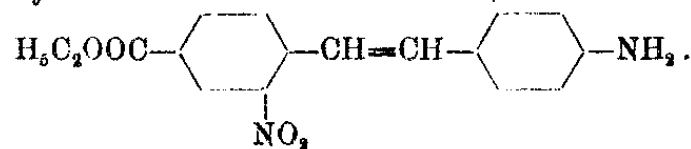
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2$:

Gefunden:

N 9,40

9,57 %.

b) Äthylester der Aminosäure,



Die Darstellung dieses Esters erfolgt ganz analog der des Methylesters der Reihe. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem, absolutem Alkohol bilden sich beim langsamen Erkalten auf dem Wasserbade schwarzrote, gefaserte Blättchen vom Schmp. 134°.

0,1056 g gaben 8,3 ccm N bei 20° und 754 mm.

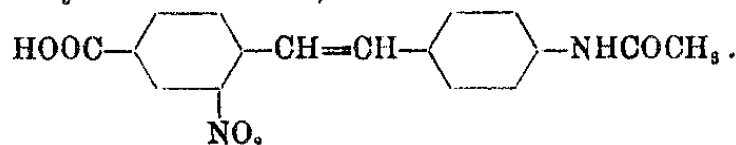
Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:

Gefunden:

N 8,97

9,08 %.

i) Acetylaminosäure,



Man verreibt die 4'-Amino-2-nitrostilben-4-carbonsäure mit frisch entwässertem Natriumacetat, setzt überschüssiges Essigsäureanhydrid hinzu und kocht das Reaktionsgemisch etwa 3 Stunden lang. Dann filtriert man heiß und engt das Filtrat ein. Beim Erkalten bildet sich eine goldgelbe Gallerte, welche bei weiterem Einengen ein goldgelbes Pulver gibt. Dieses goldgelbe Pulver läßt sich aus heißem Eisessig umkrystallisieren, ohne daß sich aber deutliche Krystalle bilden. Schmelzpunkt des goldgelben Pulvers 275°; es enthält pro Molekül Aminosäure $\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure.

0,3183 g zeigten beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0253 g.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5N_2, \frac{1}{2}CH_3COOH$:

Gefunden:

CH_3COOH 8,42

7,94 %.

0,2902 g essigsäurefreie Subst. gaben 20,9 ccm N bei 25° u. 760 mm.

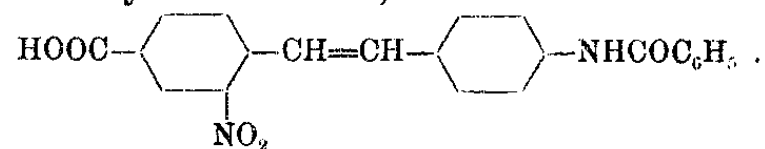
Berechnet für $C_{27}H_{14}O_5N_2$:

Gefunden:

N 8,58

8,26 %.

k) Benzoylaminosäure,



Man gibt zu einer Aufschlämmung von 2 g pulverisiertem 2-Nitro-4'-benzoylamino-4-cyanstilben eine Lösung von 20 g KOH in 100 ccm Wasser + 50 ccm Alkohol und erhitzt das Gemisch etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade. Es bildet sich eine rote Lösung, die filtriert, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Alkohols einige Zeit erhitzt wird. Dann wird die heiße Lösung, die das Kaliumsalz der 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure enthält, mit 8 g Benzoylchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit fällt ein brauner Niederschlag aus. Ohne diesen abzufiltrieren, säuert man das Reaktionsgemisch mit Essigsäure an, saugt die ausgeschiedene Benzoylaminosäure ab und befreit sie durch Wasserdampfdestillation von beigemengter Benzoesäure. Im Kolben bleibt ein rotbraunes Pulver zurück (Ausbeute 1,3 g), welches man aus Eisessig umkrystallisiert. Die reine Benzoylaminosäure bildet kleine, orangefarbene Kryställchen vom Schmp. 297°. Beim Erhitzen tritt weder eine Farben- noch eine Gewichtsänderung ein.

0,0989 g gaben 6,2 ccm N bei 26° und 758 mm.

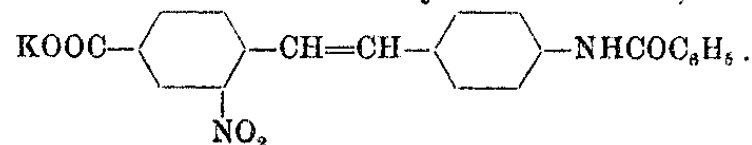
Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$:

N 7,21

Gefunden:

7,14 %.

l) Kaliumsalz der Benzoylaminosäure,



Man löst das Kaliumsalz der 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäure in heißer, verdünnter, wäßriger Kalilauge, gibt zur heißen Lösung das Zehnfache der berechneten Menge von Benzoylchlorid und schüttelt die rote Lösung 15 Minuten bis 1/2 Stunde lang kräftig durch, indem man gleichzeitig dafür sorgt, daß das Reaktionsgemisch stets alkalisch reagiert. Es fällt so das Kaliumsalz der Benzoylaminosäure als goldgelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und im Exsiccator getrocknet wird. Das Salz enthält 1 1/2 Mol. Wasser,

welche beim Erwärmen abgegeben werden, ohne daß eine Farbänderung erfolgt.

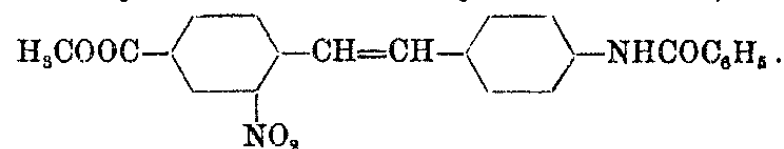
0,3507 g gaben bei 100° im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0,0186 g.

Berechnet für $(C_{22}H_{15}O_5N_2)K, 1\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
H_2O 5,96	5,30 %.

0,2039 g wasserfreies Salz gaben 0,0395 g K_2SO_4 .

Berechnet für $(C_{22}H_{15}O_5N_2)K$:	Gefunden:
K 9,17	8,69 %.

m) Methylester der Benzoylaminosäure,



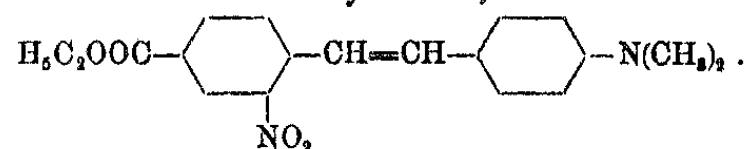
Man gibt zu 0,5 g 2-Nitro-4'-benzoylaminostilben-4-carbonsäure 25 ccm Methylalkohol und 16 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und kocht das Gemisch 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann verdünnt man mit Wasser und saugt den Niederschlag ab. Dieser besteht aus einem Gemisch von gelbem 2-Nitro-4'-benzoylaminostilben-4-carbonsäuremethylester und rotem 2-Nitro-4'-aminostilben-4-carbonsäuremethylester, die sich leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol voneinander trennen lassen.

Der reine, aus Alkohol umkrystallisierte Benzoylaminosäuremethylester bildet kleine gelbe Nadelchen vom Schmp. 195°.

0,1226 g gaben 7,8 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_5N_2$:	Gefunden:
N 6,97	7,30 %.

10. 2-Nitro-4'-dimethylaminostilben-4-carbonsäure-äthylester,



Ausgangsmaterial zur Darstellung des Äthylesters ist das o-Nitro-4'-dimethylamino-4-cyanstilben.¹⁾ Zur Veresterung dieses Nitrils (1 g) leitet man in seine Aufschlammung in 65 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen

¹⁾ P. Pfeiffer, Ber. 48, 1808 (1915).

kräftigen Strom von Chlorwasserstoff ein. Ein geringer Teil des Nitrils löst sich beim Erwärmen mit oranger Farbe auf, der größte Teil aber geht in das hellgelbe, salzsaure Salz des Nitrils über. Im weiteren Verlauf der Reaktion entfärbt sich die orangefarbene Lösung und alles Nitril ist nun als salzsaures Salz vorhanden. Dann löst sich bei mehrstündigem weiterem Einleiten von HCl auf dem Wasserbade das salzsaure Salz des Nitrils allmählich auf, worauf dann bald das salzsaure Salz des Esters in dicken gelben Flocken ausfällt.

Gießt man nun den Kolbeninhalt in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so gehen die gelben Flocken des salzsauren Salzes des Esters in die blutrotgefärbten Flocken des Esters selbst über. Sie werden abgesaugt, auf Ton abgepreßt und getrocknet; ihr Schmelzpunkt liegt bei 121—122° (Ausbeute etwa 0,8 g).

Krystallisiert man den rohen Ester aus heißem Alkohol um, so erhält man im allgemeinen schöne, messinggelb glänzende Blättchen, die beim Verreiben ein braunoranges Pulver geben. Diese Blättchen kann man mehrfach aus heißem Alkohol umkrystallisieren, ohne daß sie sich verändern. Läßt man sie aber tagelang mit der alkoholischen Mutterlauge in Berührung, so verwandeln sie sich allmählich in schöne, violette Nadeln, die beim Verreiben ein violettes Pulver geben. Gelegentlich treten diese violetten Nadeln schon direkt bei der Krystallisation des rohen Esters neben den messinggelb glänzenden Blättchen auf. Beim Umkrystallisieren der violetten Nadeln aus Alkohol werden sie immer wieder unverändert zurückgewonnen.

Von den beiden Formen des Esters ist die violette Form die schwerer lösliche, sie stellt die stabile Form dar. Die Lösungsfarben der beiden Esterformen in Alkohol sind identisch (orangerot). Die messinggelb glänzenden Blättchen schmelzen bei 128—129°, die violetten Nadeln bei 129—130°; der Schmelzpunkt der Mischprobe liegt bei 129°. Eine Farbänderung der beiden Formen beim Erhitzen beobachtet man nicht; ihre Schmelzen besitzen die gleiche violette Farbe.

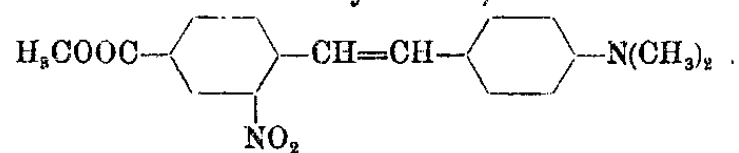
N-Bestimmung der violetten Form.

0,1050 g gaben 7,1 ccm N bei 14° und 762 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4N_2$:
N 8,24

Gefunden:
8,06 %.

11. 2-Nitro-4'-dimethylaminostilben-4-carbonsäuremethylester,



Darstellung I. Man schlämmt 1 g 2-Nitro-4'-dimethylamino-4-cyanstilben in 50 ccm Methylalkohol auf und leitet unter Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff ein. Es entsteht (vgl. hierzu die Darstellung des entsprechenden Äthylesters unter 10) das salzsaure Salz des gesuchten Esters, aus dem der freie Ester durch Einwirkung von Ammoniak als ziegelrotes Pulver gewonnen wird. Die Ausbeute an aus Alkohol umkrystallisiertem Ester betrug 0,8 g = 72 % der Theorie.

Darstellung II. Man erhitzt ein Gemisch von o-Nitro-p-toluylsäuremethylester, 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 10 Tropfen Piperidin 3 Stunden lang im Ölbade am Steigrohr auf 100–120° und krystallisiert das orangefarbene Reaktionsprodukt aus Alkohol um. Ausbeute an krystallisiertem Ester nur 0,2 g.

Auch dieser Ester tritt in zwei farbverschiedenen Formen auf. Löst man den Methylester in heißem Methylalkohol und kühlt die Lösung schnell ab, so erhält man ihn in Form bordeauxroter, glänzender Blättchen, die beim Verreiben ein bordeauxrotes Pulver geben; sie schmelzen bei 134°. Läßt man die Aufschlammung der bordeauxroten Form in Methylalkohol mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet allmählich eine Umwandlung der bordeauxroten Krystalle in orangefarbene, glänzende Blättchen statt, die beim Verreiben in ein orangefarbenes Pulver übergehen und bei 134,5° schmelzen. Die Lösungsfarben der beiden Formen in Eisessig (orange) und in Methyl- und Äthylalkohol (ebenfalls orange) sind identisch. Die orangefarbene Form ist die schwerer lösliche. Beim Erhitzen zeigen die beiden Formen des Methylesters keine Farbenänderungen und auch keine Gewichtsabnahme.

N-Bestimmung der orangefarbenen Form.

0,0755 g gaben 5,7 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2$:

Gefunden:

N

8,60

8,79 %.

Bonn, Chem. Institut der Universität, im November 1924.

Über Molekülverbindungen von Jodoform mit quartären Salzen.

Von

Wilhelm Steinkopf und Rista Bessaritsch.

2. Mitteilung.

[Aus dem organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1924.)

Molekülverbindungen von Chloroform bzw. Jodoform an quartäre Ammonium- bzw. an Sulfoniumsalze sind schon lange verschiedene bekannt¹⁾, vor allem solche an Chinolinchlor-, -brom- und -jodalkylate, sowie an Triäthylsulfoniumchlorid, -bromid, -jodid und -hydroxyd. Steinkopf und Schwen²⁾ haben dann auch solche von Arsonium-, Stibinium- und Phosphoniumsalzen kennen gelehrt. Sie alle enthalten die Komponenten im molekularen Verhältnis 1:1. Systematische Untersuchungen darüber, welche konstitutionellen Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit es zur Bildung einer solchen Molekülverbindung kommt, sind bisher nicht angestellt worden, so daß wir, worauf auch P. Pfeiffer¹⁾ hinweist, über ihre Konstitution nichts Bestimmtes aussagen können. Wir haben diese Lücke auszufüllen versucht, indem wir eine größere Anzahl quartärer Salze auf die Möglichkeit der Bildung derartiger Molekülverbindungen untersucht haben. Dabei haben wir nach dem „Austauschprinzip“ das Zentralatom, die substituierenden Kohlenwasserstoffreste und das ionogen gebundene Halogen variiert, haben aber auch die Jodoformkomponente verändert, indem wir außer Bromoform und Chloroform auch Äthylenjodid und Chinone, die ja ebenfalls zur Bildung von Molekülverbindungen neigen, zur Einwirkung brachten. Wir sind uns

¹⁾ Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen. Stuttgart 1922, S. 251.

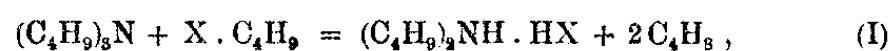
²⁾ W. Steinkopf u. G. Schwen, Ber. 54, 2969 (1921).

wohl bewußt, daß unsere Versuche, bei denen wir stets auf isolierbare Molekülverbindungen hinarbeiteten, keine ideale Lösung der Frage sein können, da unter Umständen nur die Versuchsbedingungen daran schuld sind, wenn in manchen Fällen keine Molekülverbindungen nachzuweisen waren, daß also zur restlosen Klärung das Studium der Schmelzpunktsdiagramme hätte herangezogen werden müssen. Indessen sind ja ohnedies die Untersuchungen, so zahlreich sie auch sind, weitaus nicht erschöpfend, bedeuten also nur einen kleinen Schritt in dies komplizierte Gebiet, und da wir im allgemeinen stets unter ähnlichen Verhältnissen arbeiteten, die isolierten Molekülverbindungen auch fast gleiche Löslichkeiten zeigten, so dürften die erhaltenen Ergebnisse immerhin nicht ganz ohne Wert sein.

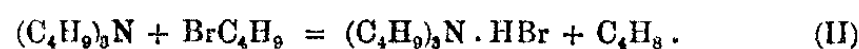
In den meisten Fällen wurden die beiden Komponenten in heißer, alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei die Molekülverbindung in meist fester Form ausfiel. Zuweilen gelang die Anlagerung nicht bei Verwendung fertiger quartärer Salze, sondern nur, wenn die tertiäre Base mit dem Halogenalkyl und dem Jodoform in Lösung zusammengebracht, also das quartäre Salz gleichsam im Entstehungszustande verwendet wurde. Versagte auch dies, so führte unter Umständen das Arbeiten ohne Lösungsmittel zum Ziel, wobei zuweilen monatelanges Stehenlassen der Komponenten notwendig war.

Von Kohlenwasserstoffresten haben wir gesättigte und ungesättigte (Allyl) aliphatische, aromatische (Phenyl) und aliphatisch-aromatische (Benzyl) eingeführt. Auch Derivate des Antipyrins und Chinolins haben wir dargestellt. Die Einführung des Allylrestes in Ammonium-, Arsonium- und Sulfoniumsalze zeigte sich ohne jeden Einfluß; so reagierten z. B. Tetraallyl- und Diallyldipropylammoniumjodid sowie Dipropylallyl- und Triallylsulfoniumjodid und Methylallyldiphenylarsoniumjodid glatt mit Jodoform im Verhältnis 1:1. Bei der Einführung schwererer Reste ergaben sich bei der Darstellung der entsprechenden Ammoniumsalze insofern Schwierigkeiten, als z. B. Triisobutylamin und Triisoamylamin mit Jodallyl in der Kälte nicht reagierten, in der Wärme aber statt des erwarteten Triisobutyl- bzw. Triisoamylallylammoniumjodids Diisobutylamin- bzw. Diisoamylaminjodhydrat entstanden. Ebenso

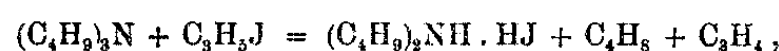
addierte sich sekundäres Octyljodid nicht an Triäthylamin, sondern letzteres wurde zum Diäthylaminjodhydrat abgebaut. Ähnliche Erscheinungen sind bekannt; z. B. reagiert Triisobutylamin mit Isobutylhalogenid unter Bildung von dem Halogenhydrat des Diisobutylamins und Isobutylene¹⁾, also nach der Gleichung:



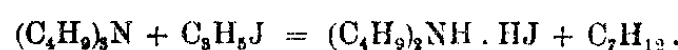
während in anderen Fällen, z. B. bei der Einwirkung von Isobutylbromid auf Triisobutylamin die Reaktion schon bei der Bildung von Triisobutylaminbromhydrat stehen bleibt²⁾:



In diesen Fällen handelte es sich um Komponenten mit gleichen, bei unseren Versuchen dagegen um solche mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten. Wären die Reaktionen analog Gleichung I verlaufen, so hätte z. B. aus Triisobutylamin und Allyljodid neben Diisobutylaminjodhydrat Isobutylene und Allen entstehen müssen,



die sich beim Öffnen des Rohres durch Druck zu erkennen gegeben hätten. Da aber in keinem Falle Druck beobachtet wurde, hat wahrscheinlich Bildung höher molekularer Kohlenwasserstoffe stattgefunden, vielleicht im Sinne der Gleichung



Isoliert wurden dieselben nicht.

Dagegen gelang die Darstellung des Äthyl-diisobutylallylarsoniumjodids, das, obwohl es zwei Isobutylreste und einen ungesättigten Allylrest enthält, normal mit Jodoform reagierte.

Komplizierter lagen die Verhältnisse bei phenylhaltigen quartären Salzen. Ammoniumsalze mit einem Phenyl (z. B. Trimethylphenyl-³⁾ und Diäthylallylphenylammoniumjodid) addieren Jodoform normal im Verhältnis 1:1. Enthält das Salz außer einem Phenyl noch eine Benzylgruppe (Beispiel Dimethylphenylbenzylammoniumjodid), so tritt Anlagerung im Ver-

¹⁾ H. Malbot, Ann. chim. phys. [8] 13, 548 (1888).

²⁾ Hofmann u. Reimer, Ber. 3, 757 (1870).

³⁾ Steinkopf u. Schwen, a. a. O.

hältnis 2 quartäres Salz : 3 Jodoform ein. Dasselbe ist bei Anwesenheit von zwei Phenylgruppen (Dimethyldiphenylammoniumjodid) der Fall; Triphenylamin lagert Jodoform und Jodalkyl auf keine Weise an.

Phenylhaltige Arsoniumsalze addieren dagegen Jodoform stets im Verhältnis 1 : 1, gleichgültig, ob sie 1, 2 oder 3 Phenyle enthalten. [Trimethylphenyl-¹⁾, Dimethyldiphenyl-, Methylallyldiphenyl-, Triphenylbenzyl- und Methyltriphenylarsoniumjodid¹⁾ sowie Methyltriphenylarsoniumbromid¹⁾.] Merkwürdigerweise ließ sich aus Diäthyldiphenylarsoniumjodid mit Jodoform kein Anlagerungsprodukt erhalten. Bei langem Stehen der Komponenten konnte lediglich die durch Jodoformzersetzung hervorgerufene Bildung des entsprechenden Ammoniumtrijodids festgestellt werden.

Auch die Einführung des Benzylrestes vermag die Erscheinungen zu komplizieren. In Ammoniumsalzen übt eine Benzylgruppe in Verbindung mit drei aliphatischen Resten keinen Einfluß aus: Triäthylbenzylammoniumjodid reagiert mit Jodoform im Verhältnis 1 : 1. Tritt aber eine Phenylgruppe hinzu (Dimethylphenylbenzylammoniumjodid), so bildet sich ein Additionsprodukt im Verhältnis 2 : 3; dasselbe ist bei Anwesenheit dreier Benzylreste (Methyltribenzylammoniumjodid) der Fall. Auch Tribenzylaminjodhydrat lagert Jodoform im Verhältnis 2 : 3 an, während z. B. Trimethylaminjodhydrat²⁾ normal 1 Mol. Jodoform addiert. Dagegen war es nicht möglich, mit Trimethylaminchlorhydrat oder Triäthylaminbromhydrat Anlagerungsprodukte zu erhalten.

Von Arsoniumsalzen wurden bisher nur solche mit einem Benzyl untersucht. Dabei verhält sich das Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid analog der entsprechenden Ammoniumverbindung (2 : 3); die Einführung einer zweiten und dritten Phenylgruppe (Methylbenzylidiphenyl- und Benzyltriphenylarsoniumjodid) stellt aber das Verhältnis 1 : 1 wieder her.

Triäthylbenzylphosphoniumjodid lagert Jodoform normal (1 : 1) an.

In manchen Fällen, besonders bei quartären Salzen mit vier verschiedenen Substituenten (z. B. bei Methylbenzylallyl-

¹⁾ Steinkopf u. Schwen, a. a. O.

²⁾ Einhorn u. Prettner, Ann. Chem. 334, 210 (1904).

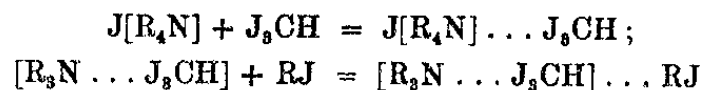
phenylarsoniumjodid und Methylpropylallylphenylarsoniumjodid, aber auch bei Dimethyläthylphenylammonium-, Diäthylallylphenylammonium- und Methylallyldiphenylarsoniumjodid) wurden die Additionsverbindungen nur in ölicher Form erhalten. Daß hier in der Tat analoge Additionsverbindungen vorliegen, wurde durch Analyse des öligen Diäthylallylphenylammoniumjodid-Jodoforms sowie des Methyläthylallylphenylarsoniumjodid-Jodoforms bewiesen.

Von quartären Bromiden wurden bisher nur Methyläthylidiphenyl- und Diäthylidiphenylarsoniumbromid geprüft; beide lagerten, wie auch das früher untersuchte Trimethylphenylarsoniumbromid¹⁾, kein Jodoform an. Quartäre Chloride wurden jetzt nicht untersucht; daß Tetraäthylammonium-, Trimethylphenylarsonium- und Methyltriphenylarsoniumchlorid nicht reagieren, wurde schon früher gezeigt.¹⁾ Daß aber in manchen Fällen auch bei Bromiden und Chloriden die Fähigkeit zur Bildung entsprechender Molekülverbindungen vorhanden ist, beweist das Verhalten von Methyltriphenylarsonium-¹⁾, Tetraäthylphosphonium-¹⁾ und Triäthylsulfoniumbromid²⁾ sowie von Triäthylsulfoniumchlorid.²⁾

Daß auch Bromoform mit quartären Salzen Anlagerungsverbindungen zu bilden vermag, konnten wir beim Tetrapropylammoniumjodid und beim Chinolinjodäthylat zeigen. Dimethyldiphenylarsoniumjodid reagierte dagegen nicht mit.

Molekülverbindungen mit Chloroform sind von Halogenalkylaten des Chinolins mehrere schon früher dargestellt.³⁾ Uns gelang die Darstellung des Tetrapropylammoniumjodid-Chloroforms, während die Reaktion beim Tetraallylammoniumjodid versagte.

Wir haben auch prüfen wollen, ob es möglich ist, bei der Einwirkung von Jodalkyl auf ein Anlagerungsprodukt einer tertiären Base an Jodoform zu koordinationsisomeren Molekülverbindungen etwa im Sinne der Gleichungen



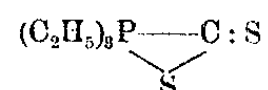
¹⁾ Steinkopf u. Schwen, a. a. O.

²⁾ Pfeiffer, a. a. O.; Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Chem. Zentralbl. 1898, II, 524.

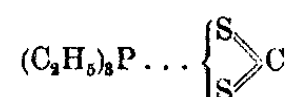
³⁾ Pfeiffer, a. a. O.; Emil Jacobsen, Diss. Zürich 1908.

zu kommen. Von den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Additionsverbindungen von Jodoform an tertiäre Basen fanden wir aber nur eine, das Triäthylamin–Jodoform, die angeblich das hierfür erforderliche Molekülverhältnis 1:1 besitzt.¹⁾ Bei der Nachprüfung dieser Angabe gelang es uns indessen nur, eine Verbindung der Form $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 3\text{J}_3\text{CH}$ zu erhalten. Jodäthyl ließ sich daran nicht addieren. Von anderen sekundären und tertiären Aminen wurden Diphenylamin, Triisobutylamin und Triphenylamin untersucht. Sie alle reagierten mit Jodoform nicht.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten von Triäthylphosphin–Schwefelkohlenstoff gegen Jodoform. Da die Verbindung bekanntlich 1 Mol. Jodmethyl aufzunehmen vermag, dachten wir, daraus auch eine Molekülverbindung der Form $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{CS}_2 \dots \text{J}_3\text{CH}$ darstellen zu können. Es tritt auch in alkoholischer Lösung sofort Reaktion ein; das dabei entstehende citronengelbe Produkt erweist sich aber als eine Verbindung von Triäthylphosphin und Jodoform der Formel $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \dots 3\text{J}_3\text{CH}$. Das Jodoform verdrängt also leicht und glatt die Schwefelkohlenstoffkomponente, die demnach sehr locker gebunden sein muß. Das scheint uns gegen die Hantzschsche Auffassung²⁾ zu sprechen, der dem Triäthylphosphin–Schwefelkohlenstoff bekanntlich die Formel



eines Triäthylphosphoniumthiocarbonsäureanhydrids gegeben hat. Offenbar sind aber Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff darin nur durch Nebenvalenzen verbunden, d. h., es liegt in dem Körper auch eine Molekülverbindung vor, der man wohl bei dem symmetrischen Bau des Schwefelkohlenstoffs am besten die Formel



zuerteilen wird. Die koordinative Bindung dürfte die Farbigkeit des Körpers mindestens so gut erklären wie die Hantzschsche

¹⁾ Dehn u. Conner, Am. Soc. **34**, 1411 (1912).

²⁾ Hantzsch u. Hibbert, Ber. **40**, 1510 (1907).

Annahme eines Dreirings, besonders da sie nur ein Analogiefall zahlreicher Verbindungen ist. Die verschiedenen, von Hantzsch angegebenen Umsetzungen, z. B. mit Salzsäure, sprechen nicht gegen sie, denn wir sind ja heute gewohnt, in vielen Fällen Anlagerungsverbindungen als die Vorstufen chemischer Reaktionen anzunehmen.

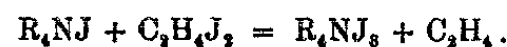
Eine solche leichte Verdrängung der Komponente aus einer Molekülverbindung durch Jodoform wurde übrigens auch bei dessen Einwirkung auf Trimethylsulfoniumtrijodid beobachtet, wobei dasselbe Trimethylsulfoniumjodid-Jodoform entstand, das man durch Addition von Jodoform an Trimethylsulfoniumjodid erhält. Und die Trijodide kann man doch wohl nicht anders denn als Molekülverbindungen von Jod und quartären Jodiden auffassen.

Wir haben auch versucht, das Triäthylphosphin-Jodoform durch direkte Synthese aus den Komponenten herzustellen, erhielten dabei aber einen Körper, der um etwa 6° höher schmolz, etwas heller aussah und bei der Analyse stets etwas zu hohe C- und H-Werte aufwies, die aber auf keine stöchiometrische Formel gut paßten. Mehrfaches Umkrystallisieren änderte daran nichts.

Triäthylphosphinsulfid lagert kein Jodoform an; wohl aber bildet sein Jodmethylat ein Jodoformadditionsprodukt, und zwar liegt hier einer der seltenen Fälle vor, in dem 1 Mol quartäres Salz 2 Mole Jodoform bindet.

Jodacetonitril, dessen Neigung zur Anlagerung gegenüber Silbernitrat von Scholl und Steinkopf¹⁾ gezeigt werden konnte, reagierte mit Tetrapropylammoniumjodid nicht.

Äthylenjodid verhielt sich quartären Jodiden gegenüber völlig anders: unter spontaner Äthylenentwicklung entstanden die Trijodide der entsprechenden Salze:



Das war bei Ammonium-, Arsonium- und Sulfoniumjodiden sowie beim Antipyrinjodmethylat der Fall. Aber auch die Hydrojodide primärer, sekundärer und tertiärer Amine reagierten in gleicher Weise. Die Erscheinung erinnert an die von

¹⁾ R. Scholl u. W. Steinkopf, Ber. **39**, 4898 (1906).

Finkelstein¹⁾ beobachtete Bildung von Äthylen bei der Einwirkung von Jodnatrium auf Äthylenbromid. Dort wurde schon die Bildung von Natriumtrijodid angenommen, es konnte aber wegen seiner leichten Löslichkeit nicht nachgewiesen werden. Unsere Versuche sind der Analogiebeweis für jene Annahme. Die Erscheinung ist wohl weniger auf den Einfluß der Jodionen²⁾, als darauf zurückzuführen, daß das Jod in den Trijodiden sowohl der quartären Jodide wie des Jodnatriums fester sitzt als im Äthylenjodid und anderen labilen organischen Jodverbindungen.

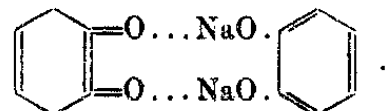
Es war immerhin möglich, daß die Reaktion über die primäre Bildung von Molekülverbindungen der Form $R_4NJ \dots C_2H_4J_2$ verlaufen würde, doch konnten solche auch beim Arbeiten bei Zimmertemperatur nicht beobachtet werden. Andere Dijodide, wie Methylenjodid und Dijodpentan, reagierten mit Tetrapropylammoniumjodid überhaupt nicht.

Wir haben dann auch noch Chinone mit quartären Salzen zur Reaktion zu bringen versucht, um zu prüfen, ob analoge Molekülverbindungen entstünden wie mit Jodoform, und um dadurch eventuell, da die Art der Bindung von Molekülverbindungen von Chinonen durch die Arbeiten P. Pfeiffers über Chinhydrone weitgehend geklärt ist³⁾, auf die Konstitution

¹⁾ Finkelstein, Ber. 43, 1528 (1910).

²⁾ Slaton, Soc. 85, 1697 (1904).

³⁾ Neuerdings stellen St. Goldschmidt u. F. Christmann, Ber. 57, 711 (1924), erneut die alte Chinhydroneformel von Willstätter u. Piccard zur Diskussion auf Grund der Auffindung von Chinhydrone-salzen, die sich von den Chinhydronen selbst wesentlich, insbesondere durch die Intensität der Farbe unterscheiden. Sie erklären diese Eigenschaften in unserer Ansicht nach durchaus berechtigter Weise durch komplexe Bindung der Metallatome im Sinne der Formel



In bestimmten Fällen halten sie eine Verkettung im Pfeifferschen Sinne nicht für ausgeschlossen.

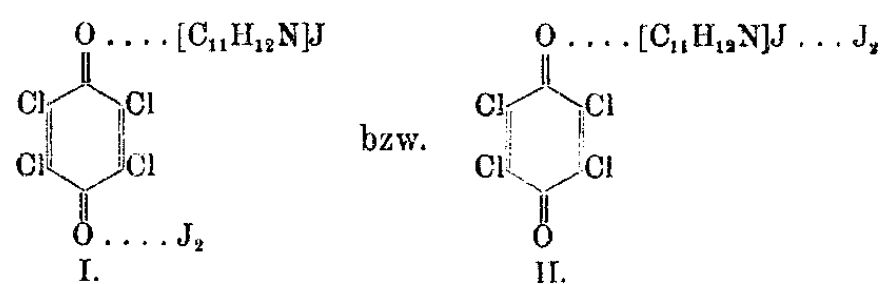
Das Umgekehrte scheint uns das Richtige zu sein. Gerade die Verschiedenheit der Eigenschaften, besonders der Farbe der Chinhydrone und ihrer Salze zeigt nach allem, was wir insbesondere aus den Hantzschschen Arbeiten über die Konstitution von Säuren und Salzen

der Jodoformanlagerungsprodukte einen Rückschluß ziehen zu können. Indessen verlief die Reaktion wenigstens von p-Benzochinon mit Dimethyl- und Diäthylphenylarsoniumjodid sowie mit Tetraäthylphosphoniumjodid in essigsaurer Lösung ganz anders. Die sich infolge Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen quartärem Jodid und Essigsäure und quartärem Acetat und Jodwasserstoffsäure in der Lösung befindliche Jodwasserstoffsäure reduzierte einen Teil des Chinons zu Chinhydron, das mit weiterem Chinon Chinhydron lieferte, während das dabei freiwerdende Jod sich an einem Teil des Jodids unter Bildung des entsprechenden Trijodids anlagerte.

Bei der Einwirkung von Chinon auf Chinolinjodäthylat entstand außer Chinhydron ein brauner Körper vom Schmelzpunkt 109—110°, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die Analysenresultate weisen auf die Formel $C_{17}H_{18}N_2J_6$ hin (ber. C 23,05; H 2,03; N 3,16; J 71,75; gef. C 23,18; H 2,21; N 3,11; J 72,38). Er soll noch weiter untersucht werden.

Dagegen gelang es, bei der Einwirkung von Chloranil auf Chinolinjodäthylat zu einer Molekülverbindung zu kommen. Auch hier verlief die Reaktion zunächst wie oben angegeben unter Reduktion des Chloranils zu Tetrachlorhydrochinon. Da aber diese beiden kein Chinhydron zu bilden vermögen, entstand gleichzeitig ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol Chloranil + 1 Mol Chinolinjodäthylat + 1 Mol Jod. Der Körper bildet blauschwarze Krystalle von großer Zersetzlichkeit. Schon beim Verdunsten der in der Kälte hergestellten alkoholischen Lösung zerfällt er unter Abgabe von Jod, das demnach sehr locker gebunden ist. Bei längerem Digerieren mit warmem Alkohol gehen Chinolinjodäthylat und Jod in Lösung und Chloranil bleibt ungelöst. Der Körper hat demnach durchaus die Eigenschaften eines Chinhydrons, für das die beiden Formeln in Betracht kommen:

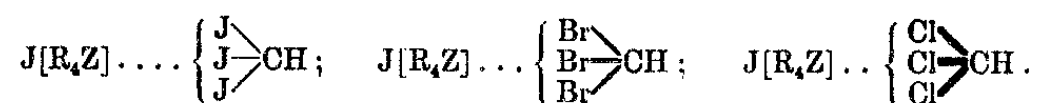
wissen, daß die beiden konstitutionell verschieden sein müssen. Und da die Eigenschaften der Chinhydronsalze durch die Goldschmidt-Christmannsche Formulierung gut wiedergegeben werden, gewinnt die Pfeiffersche Deutung der freien Chinhydrone dadurch noch an Wahrscheinlichkeit.



Dabei erscheint bei der außerordentlichen Labilität des Jods Formel I als die wahrscheinlichere.

Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus den vorliegenden Versuchen noch nicht ableiten. Fest steht, daß die Bildung von Molekülverbindungen zwischen quartären Salzen und Jodoform im Molekularverhältnis 1:1 und 2:3 stattfindet. Ob dabei alle Ammoniumsalze mit einem Phenyl und einem Benzyl bzw. mit 2 Phenylen und alle Tribenzylalkylammoniumsalze Verbindungen im Verhältnis 2:3 bilden, muß noch geprüft werden, ebenso wie sich Dibenzylverbindungen der Ammoniumsalze und Di- und Tribenzylderivate der Arsoniumsalze verhalten. Systematische Untersuchungen in der Phosphonium- und Stibiniumreihe werden durch die Schwierigkeit der Beschaffung der Ausgangsmaterialien erschwert.

Fest steht auch, daß sich Jodoformverbindungen leichter bilden und daß sie beständiger sind als solche von Chloroform und Bromoform. Da die Haftfestigkeit der Halogene am Kohlenstoff in der Reihenfolge Cl—Br—J abnimmt¹⁾, zeigt das wohl, daß die koordinative Bindung des Jodoforms, Bromoforms und Chloroforms an die quartären Salze durch Vermittlung der Restaffinitäten der 3 Halogene zustande kommt, wobei die verschiedene Beständigkeit in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



Welche Stelle der quartären Salze die koordinative Bindung vermittelt, ist noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Von Einfluß auf die Bildungsmöglichkeit sind offenbar sowohl die Zentralatome wie die substituierenden Kohlenwasserstoffreste wie auch die ionogen gebundenen Halogene. Daß die Bindung

¹⁾ Staudinger u. Anthes, Ber. 46, 1421 (1913).

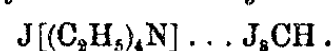
nicht von denen allein ausgeht, zeigt die Existenz des Triäthylsulfoniumhydroxyd-Jodoforms.¹⁾ Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse hier so, daß die Restaffinität des Gesamtkomplexes, ähnlich wie man es nach der Pfeifferschen Anschauung für die benzoide Komponente der Chinhydrone annimmt, Ursache für die Bildung der Molekülverbindungen ist. Dafür spricht ja auch die Existenz der chinhydrontartigen Molekülverbindung von Chinolinjodäthylat, Chloranil und Jod, mag diese nun der Formel I oder II entsprechen.

Weitere systematische Untersuchungen sollen versuchen, Aufklärung über diese Fragen zu bringen.

Herrn Dr. Boëtius danken wir für verschiedene Mikroanalysen.

Versuche.

Tetraäthylammoniumjodid-Jodoform,



2,57 g Tetraäthylammoniumjodid in 15 ccm absolutem Alkohol und 3,94 g Jodoform in 40 ccm Alkohol heiß zusammengegeben. Der ausfallende Körper (Ausbeute quantitativ) krystallisiert aus absolutem Alkohol in citronengelben, fahnenförmigen Krystallen, die sich bei 150° bräunen, bei 180° schwarz werden und bei 198—200° schmelzen.

0,1721 g gaben 0,2477 g AgJ.

5,129 mg „ 0,0833 ccm N bei 20° und 753 mm.

Berechnet für $C_8H_{21}NJ_4$:

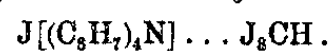
J 78,03
N 2,15

Gefunden:

77,78 %
1,87 „

Substanz ist löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Tetrapropylammoniumjodid-Jodoform,



Aus 1,05 g Tetrapropylammoniumjodid in 5 ccm Alkohol und 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol in der Hitze. Beim Erkalten hellorange Nadeln. Ausbeute quantitativ. Aus ab-

¹⁾ Pfeiffer, a. a. O.

solutem Alkohol leuchtendgelbe Blättchen. Schmelzen im vorgeheiztem Bade bei 181—182°.

0,1345 g	gaben	0,1800 g	AgJ.
5,328 mg	„	0,0784 ccm	N bei 20° und 744 mm.
Berechnet für $C_{13}H_{29}NJ_4$:		Gefunden:	
J	71,85	71,86	%
N	1,98	1,68	„

Löslichkeit wie beim Tetraäthylderivat.

Tetrapropylammoniumjodid—Bromoform,
 $J[(C_3H_7)_4N] \dots Br_3CH$.

1 g Tetrapropylammoniumjodid wurden in etwa 5 g Bromoform durch gelindes Erwärmen gelöst. Die rotbraune Lösung scheidet nach $\frac{1}{2}$ Stunde zentimeterlange, prismenartige Kristalle aus. Schmp. 76—77°. Der Körper läßt sich unzersetzt nicht umkrystallisieren. Äther bewirkt sofortige Zersetzung. Unter Wasser ist er ziemlich beständig; nach und nach wird Tetrapropylammoniumjodid herausgelöst. Bei längerem Liegen an der Luft verdunstet das Bromoform und quartäres Jodid bleibt zurück. In Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich. Zur Analyse wurde das Bromoform bei 70—100° und 14—16 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz abgedunstet.

0,1804 g	verloren	0,0802 g	$CHBr_3$.
Berechnet für $C_{13}H_{29}NJBBr_3$:		Gefunden:	
$CHBr_3$	44,70	44,45	%

Tetrapropylammoniumjodid—Chloroform.

Wird aus einer Lösung von Tetrapropylammoniumjodid in der doppelten Menge Chloroform das Lösungsmittel abgedunstet, so hinterbleiben weiße Blättchen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Chloroform abgeben und daher nicht analysiert wurden, auch keinen charakteristischen Schmelzpunkt zeigen. Daß ein Additionsprodukt vorliegt, zeigt sich beim Erwärmen mit Wasser, wobei das quartäre Jodid in Lösung geht und Chloroform sich abscheidet.

Diallyldipropylammoniumjodid—Jodoform,
 $J[(C_3H_7)_2(C_2H_5)_2N] \dots J_3CH$.

Diallyldipropylammoniumjodid: 5 g Dipropylallylamin und 6 g Allyljodid scheiden wenige Minuten nach dem

Zusammengebeben Krystalle aus. Am nächsten Tage werden sie aus 15 ccm Alkohol mit Äther gefällt. Ausbeute 10,5 g. Zersetzen sich nach nochmaligem Umfällen bei 211° , ohne zu schmelzen.

0,1790 g gaben 0,1360 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{24}NJ$:	Gefunden:
J 41,10	41,07 %.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Heiße Lösungen von 1,03 g des Jodids in 4 ccm Alkohol und 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol werden zusammengegeben und filtriert. Nach 5 Minuten fällt die Molekülverbindung in winzigen, ockergelben Nadeln. Sintert bei 147° ; schmilzt bei 153° .

0,1314 g gaben 0,1766 g AgJ.

4,144 mg „ 0,0803 ccm N bei 27° und 749 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{22}NJ_4$:	Gefunden:
J 72,26	72,63 %
N 1,99	2,17 „

Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

Tetraallylammoniumjodid—Jodoform,
 $J[(C_3H_5)_4N] \dots J_3CH.$

Das dafür nötige, von Cahours und Hofmann¹⁾ erwähnte Tetraallylammoniumjodid ist nirgends näher beschrieben worden. 8,4 g Allyljodid wurden mit 20 ccm 25 prozent. Ammoniak unter zeitweiligem Schütteln im Dunkeln stehen gelassen, wobei es völlig in Lösung ging. Mit starker Kalilauge wurde das Jodid als Öl ausgefällt, das bald erstarrte. Durch zweimaliges Ausfällen mit Äther aus der alkoholischen Lösung wurde es in langen Nadeln vom Schmp. $127-128^{\circ}$ erhalten.

0,0626 g gaben 0,0478 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{20}NJ$:	Gefunden:
J 41,64	41,28 %.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

¹⁾ Ann. Chem. 102, 305 (1857).

Heiße Lösungen von 1,02 g Jodid in 5 ccm Alkohol und 1,32 g Jodoform in 13 ccm Alkohol scheiden das Additionsprodukt als gelben, käsigen Niederschlag aus. 1 g des Rohproduktes gibt aus 15 ccm heißem absoluten Alkohol bei geringer Abkühlung braungelbe Nadelchen vom Sinterungsp. 155° und Schmp. $161\text{--}162^{\circ}$. Bei mehrtägigem Stehen fallen noch schön ausgebildete, dunkelrubinrote Tetraeder des gleichen Körpers aus, aber vermengt mit Verunreinigungen, von denen sie nur mechanisch getrennt werden können.

0,1288 g gaben 0,1734 g AgJ.

0,1486 g „ 2,6 ccm N bei 19° und 751,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NJ}_4$:

J 72,67
N 2,00

Gefunden:

72,73 %
2,02 „

Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther und Benzol.

Triäthylbenzylammoniumjodid—Jodoform,



Das dafür nötige Triäthylbenzylammoniumjodid wurde durch Zusammengeben gleicher Moleküle Triäthylamin und Benzyljodid¹⁾ erhalten. Der ausfallende Krystallkuchen wurde nach $\frac{1}{4}$ Stunde auf Ton getrocknet und aus Alkohol-Äther krystallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. $168,5^{\circ}$, vorher Sintern.

0,1765 g gaben 0,1295 g AgJ.

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NJ}$:

J 39,81

Gefunden:

39,66 %

1,07 g des Jodids in 4 ccm absolutem Alkohol heiß mit 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol versetzt. Ein beim Ab-

¹⁾ Benzyljodid, das nach Cannizzaro, Gazz. chim. 6, 38 (1876), aus Benzylalkohol und Jodphosphor, nach V. Meyer, Ber. 10, 311 (1877), aus Benzylchlorid und Jodkalium in Alkohol gewonnen wird, läßt sich leicht durch Zugabe von 25,3 g Benzylchlorid zu einer Lösung von 30 g Jodnatrium in Aceton, 2—3 stündiges Stehenlassen und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Filtriert man vom Kochsalz ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so erstarrt der Rückstand entweder von selbst, oder nach dem Abkühlen mit Kältemischung zu zentimeterlangen, farblosen Nadeln von Benzyljodid vom Schmp. 24° . Ausbeute 90% der Theorie.

kühlen sich ausscheidendes dickes Öl wird bald fest. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 105° .

0,1735 g gaben	0,2289 g AgJ.	
Berechnet für	$C_{14}H_{28}NJ_4$:	Gefunden:
J	71,24	71,30 %.

Dimethylbenzylphenylammoniumjodid—Jodoform,
 $2J[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)N] \dots 3J_2CH.$

Für das Dimethylbenzylphenylammoniumjodid fanden wir statt des in der Literatur¹⁾ angegebenen Schmelzpunktes von 165° auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen solchen von 156° . Daß unser Produkt rein war, zeigte die Analyse.

0,1866 g gaben	0,1290 g AgJ.	
Berechnet für	$C_{15}H_{18}NJ$:	Gefunden:
J	37,46	37,37 %.

0,83 g des Jodids, durch gelindes Erwärmen in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, und 0,96 g Jodoform in 20 ccm Alkohol wurden bei $20\text{--}25^{\circ}$ zusammengegeben. Von den bei kurzem Stehen gebildeten Kryställchen wurde abfiltriert. Das nach 12 stündigem Stehen gebildete zähe Öl wurde beim Reiben und weiterem 12 stündigen Stehen zu hellgelben Krystallen (1,2 g), die aus $25\text{--}30^{\circ}$ warmem Alkohol (10 ccm auf 0,55 g Substanz) in glänzenden, gelben, zu Rosetten angeordneten Nadeln anschossen.

0,1213 g gaben	0,1688 g AgJ.	
7,120 mg „	0,1049 ccm N bei 19° und 753 mm.	
Berechnet für	$C_{33}P_{39}N_3J_{11}$:	Gefunden:
J	75,18	75,22 %
N	1,50	1,71 „.

Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

Diäthylallylphenylammoniumjodid—Jodoform,
 $J[C_2H_5)_2(C_3H_5)(C_6H_5)N] \dots J_2CH.$

Heiße Lösungen von 1,06 g Diäthylallylphenylammoniumjodid in 4 ccm Alkohol und 1,32 g Jodoform in 15 ccm Alkohol

¹⁾ H. O. Jones, Chem. Zentralbl. 1904, I, 438.

geben ein dickes, braungelbes Öl, das auch beim Arbeiten in der Kälte in großer Verdünnung entsteht und erst im Laufe von 3 Monaten größtenteils zu einer harten Kruste erstarrt. Der Körper zeigt die gleichen Löslichkeitserscheinungen wie die analogen Molekülverbindungen, läßt sich aber durch Umkrystallisieren nicht reinigen. Daher wurde das Rohprodukt analysiert.

0,3324 g gaben 0,4422 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{21}NJ_4$:
J 71,45

Gefunden:
71,90 %.

Dimethyldiphenylammoniumjodid-Jodoform,
 $2J[(CH_3)_2(C_6H_5)_2N] \dots 3J_3CH.$

Heiße Lösungen von 1 g Dimethyldiphenylammoniumjodid in 35 ccm Alkohol und 1,24 g Jodoform in 13 ccm Alkohol, nach 5 Minuten filtriert und dann mit etwas in einem Vorversuch erhaltenen Additionsprodukt geeimpft, geben goldgelbe Tafeln; Ausbeute etwa 50 % des angewandten Materials. Schmilzt bei 98° zu einer dunkelorange-roten Flüssigkeit, die bei $100-102^\circ$ über Schmutziggrün schön grün wird und sich schließlich unter Aufschäumen zersetzt. Denselben Körper erhält man durch Zusammengeben von 0,6 g Methyldiphenylamin, 1,36 g Jodoform und 2 g Jodmethyl. Nach 8 Wochen ist das Ganze zu einem festen, braunen Kuchen erstarrt, der, auf Ton gepreßt, mit Wasser, dann mit Äther mehrmals gewaschen und aus absolutem Alkohol krystallisiert wird. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie oben.

5,413 mg gaben 0,0843 ccm N bei 23° und 747 mm.

0,1443 g „ 0,2035 g AgJ.

Berechnet für $C_{31}H_{35}N_2J_4$:

N 1,53
J 76,26

Gefunden:
1,77 %
76,23 „.

Tribenzylaminjodhydrat-Jodoform,
 $2JH.(C_6H_5)_3N \dots 3J_3CH.$

Heiße Lösungen von 2,08 g Tribenzylaminjodhydrat in 12 ccm Alkohol und 2 g Jodoform in 20 ccm Alkohol beginnen nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ein Öl abzuscheiden, das im Laufe von Stunden krystallinisch wird. Auch aus der Lösung schieden

sich reichlich gelbliche Krystalle ab. Ausbeute 3 g. Schmelzpunkt 108° . Beim Umkrystallisieren wird es leicht gespalten.

0,1613 g gaben 0,2060 g AgJ.

Berechnet für $C_{45}H_{47}N_2J_{11}$:		Gefunden:
J	69,43	69,02 %

Methyltribenzylammoniumjodid—Jodoform,
 $2J[(CH_3)(C_6H_5CH_2)_3N] \dots 3J_3CH$.

Aus heißen Lösungen von 1,03 g Methyltribenzylammoniumjodid in 20 ccm absolutem Alkohol und 1 g Jodoform in 10 ccm Alkohol fallen sofort gelbe, prismatische Nadeln (1,7 g). Durch Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt von $161\text{—}162^{\circ}$ nicht geändert.

7,980 mg gaben 0,098 ccm N bei 22° und 746 mm.

0,2584 g „ 0,3251 g AgJ.

Berechnet für $C_{47}H_{51}N_2J_{11}$:		Gefunden:
N	1,37	1,40 %
J	68,48	68,21 „

Verhältnismäßig leicht löslich in Alkohol (längeres Kochen damit spaltet in die Komponenten), Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

Antipyrinjodmethylat—Jodoform,
 $J[C_{12}H_{15}ON_2] \dots J_3CH$.

Eine heiße Lösung von 1,32 g Jodoform in 15 ccm Alkohol gibt mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Antipyrinjodmethylat sehr rasch Öltropfen, die zu winzigen Nadeln erstarren (1,8 g). Aus absolutem Alkohol leuchtendgelbe Nadeln vom Schmp. 128° unter Zersetzung.

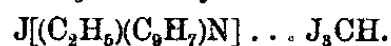
7,727 mg gaben 0,2509 ccm N bei 19° und 746 mm.

0,2827 g „ 0,3670 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{15}ON_2J_4$:		Gefunden:
N	3,87	3,98 %
J	70,18	70,17 „

Der Körper riecht schwach nach Jodoform; Wasser spaltet beim Kochen leicht. Er ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

Chinolinjodäthylat-Jodoform,



Angewandt: 1 g Chinolinjodäthylat in 4 ccm absolutem Alkohol und 1,32 g Jodoform in 10 ccm Alkohol. Aus der heißen Lösung fällt sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag. Ausbeute 2 g. Der Schmelzpunkt von 165—166° wird durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol nicht erhöht.

0,1168 g gaben 0,1623 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{18}NJ_4$:

J

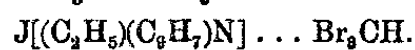
74,81

Gefunden:

75,08 %.

Schwer löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

Chinolinjodäthylat-Bromoform,



Angewandt: 1 g Chinolinjodäthylat in 4 ccm heißem Alkohol und 0,9 g Bromoform. Sofort fällt ein schwachgelber Niederschlag aus (2 g). Aus Alkohol lange, schwachgelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes von 146—147° bleibt dabei unverändert. Im geschlossenen Röhrchen aufbewahrt ist der Körper noch nach 1½ Jahren unverändert.

0,1910 g verloren in 8 Stunden bei 98—100° und 30 mm Druck 0,0893 g $HCBBr_3$.

Berechnet für $C_{13}H_{18}NJBBr_3$:

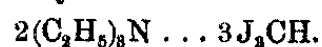
$HCBBr_3$ 47,02

Gefunden:

46,75 %.

Gegen organische Lösungsmittel ist der Körper empfindlich; er wird dadurch leicht in die Komponenten gespalten.

Triäthylamin-Jodoform,



Zu einer abgekühlten Lösung von 3,94 g Jodoform in 30 ccm absolutem Äther wurden 1,3 g Triäthylamin, in 4—5 ccm Äther gelöst, gegeben. Nach etwa 5 Stunden fielen bräunlichgelbe Nadeln aus, deren Menge sich im Laufe von 4 Tagen vermehrte. Nach dem Waschen mit wenig Äther bestanden sie zum Teil aus gut ausgebildeten hellgelben, zum Teil aus dunkelbraungelben, durch eine gummiartige Masse verunreinigten Krystallen. Sie wurden mechanisch getrennt, für sich auf Ton gebreitet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dabei

lieferten beide schwachgelbe, gut ausgebildete Nadeln vom Schmp. 81—83°.

7,365 mg gaben 0,1137 ccm N bei 21° und 754 mm.
0,1334 g „ 0,2025 g AgJ.

Berechnet für $(C_2H_5)_3N.HCJ_3$:	$2(C_2H_5)_3N.3HCJ_3$:	Gefunden:
N 2,83	2,02	1,78 %
J 76,97	82,58	82,05 „

Der Körper besitzt also nicht die Zusammensetzung des von Dehn und Conner¹⁾ angegebenen von 1 Amin:1 Jodoform, sondern von 2 Amin:3 Jodoform. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich und wird durch längeres Kochen damit in seine Komponenten gespalten. Jodäthyl ließ sich daran nicht anlagern.

Triisobutylamin und Allyljodid.

Je $\frac{1}{50}$ Gramm-Mol. beider Komponenten wurden mit 5 ccm Alkohol 4 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten war ein dicker Krystallbrei entstanden. Druck war nicht im Rohr. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol silberglänzende Blättchen des Diisobutylamin-Jodhydrats vom Schmp. 272—273°, vorher Sintern.

0,1610 g gaben 0,1474 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{18}NJ$:	Gefunden:
J 49,41	49,49 %

Triisoamylamin und Allyljodid.

2,3 g Amin, 1,7 g Allyljodid und 5 ccm Alkohol wurden im Rohr 8 Stunden auf 130—140° und, da auch dann der größte Teil noch flüssig war, weitere 4 Stunden auf 180° erhitzt. Die beim Erkalten ausfallenden Blättchen wurden abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen. Das Diisoamylamin-Jodhydrat sintert bei etwa 250° und zersetzt sich bei über 260°. Ausbeute 50% des angewandten Materials.

3,565 mg gaben 0,1509 ccm N bei 22,5° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{24}NJ$:	Gefunden:
N 4,91	4,85 %

¹⁾ Am. Soc. 34, 1411 (1912).

Triäthylamin und Octyljodid.

2,4 g n-Octyljodid und 1 g Triäthylamin wurden 2—3 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die sich danach auscheidenden Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Diäthylamin-Jodhydrats von 172—174°.

Äthyl-di-n-propylsulfoniumjodid,
 $(C_2H_5)(C_3H_7)_2S \cdot J$.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Dipropylsulfid und Jodäthyl reagierte weder bei 4 stündigem Erhitzen auf 60—70° noch bei 8 Wochen langem Stehenlassen. Als dann nach Zugabe von 10 ccm Wasser 2 Stunden über freier Flamme erhitzt wurde, bildeten sich zwei Schichten, eine untere, die aus einem rubinroten Öl bestand, und eine obere, wäßrige. Das Öl wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht und die Auszüge mit der wäßrigen Schicht auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibenden, rötlich gefärbten Tafeln zerfließen sehr rasch an der Luft und sind nur über Phosphor-pentoxyd fest zu erhalten. Aus Äther-Aceton fällt das Äthyl-dipropylsulfoniumjodid zunächst ölig aus und wird beim Reiben fest. Schmp. 163°, vorher Sintern.

0,1316 g gaben 0,1126 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{19}SJ$:	Gefunden:
J 46,35	46,24 %.

Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Äthyl-di-n-propylsulfoniumjodid-Jodoform,
 $J[(C_2H_5)(C_3H_7)_2S] \dots J_3CH$.

Je $\frac{1}{300}$ Gramm-Mol. Dipropylsulfid, Jodäthyl und Jodoform wurden zusammengegeben und 3 Wochen sich selbst überlassen. Der dabei entstandene dunkelorange Brei wurde abgesaugt, der Rückstand auf Ton getrocknet (1 g) und entweder zur Entfernung unveränderter Ausgangsprodukte mit Äther und dann mit Wasser ausgelaugt, oder aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Letzteres muß vorsichtig geschehen, da der Körper in Berührung mit Lösungsmitteln wenig be-

250 W. Steinkopf u. R. Bessaritsch:

ständig ist. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 98—100°, vorher Sintern.

0,1697 g gaben 0,2405 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{19}SJ_4$:	Gefunden:
J 76,04	76,59 %.

Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Äther.

Allyldi-n-propylsulfoniumjodid,
 $(C_3H_5)(C_3H_7)_2S \cdot J$.

Äquimolekulare Mengen von Allyljodid und Dipropylsulfid schieden nach einigen Stunden ein dunkelweinrotes Öl aus, dessen Menge sich weder durch stundenlanges Erhitzen auf 60—70°, noch durch einmonatiges Stehenlassen vermehrte. Es wurden daher zur Lösung 10 ccm absoluter Alkohol gegeben und weitere 4 Wochen stehen gelassen. Dann wurde mit viel Äther wieder ein Öl ausgeschieden, dies mit Äther gewaschen und mit Wasser ausgezogen. Der wäßrige Auszug hinterließ nach dem Verdampfen eine krystalline Masse, die, aus Aceton-Äther krystallisiert, farblose, derbe, prismatische Krystalle des Allyldipropylsulfoniumjodids vom Schmp. 79—80° gab. Ausbeute gering. Löslichkeit wie die der übrigen quartären Salze.

0,1100 g gaben 0,0905 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_{19}SJ$:	Gefunden:
J 44,41	44,46 %.

Allyldi-n-propylsulfoniumjodid-Jodoform,
 $J[(C_3H_5)(C_3H_7)_2S] \dots J_3CH$.

1,32 g Jodoform, 0,4 g Propylsulfid und 0,56 g Allyljodid erstarrten schon nach 4—5 stündigem Stehen zu einem festen Kuchen. Nach 2 Tagen wurde auf Ton gepreßt. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol von nicht über 50° prachtvolle, leuchtendgelbe, in Rosetten angeordnete Blättchen vom Schmp. 77—78° nach vorherigem Sintern.

0,1715 g gaben 0,2373 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{20}SJ_4$:	Gefunden:
J 74,70	74,78 %.

Triallylsulfoniumjodid-Jodoform,
 $J[(C_3H_5)_3S] \dots J_3CH.$

1,32 g Jodoform, 0,38 g Diallylsulfid und 0,6 g Jodallyl¹⁾ verflüssigen sich in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach 2 Tagen erstarrt das Gemisch zu einem braunen Krystallkuchen, der auf Ton gepreßt wurde. Der Körper ist gegen Lösungsmittel sehr empfindlich, so daß es nur einmal gelang, durch Umkrystallisieren sehr geringe Mengen winziger, gelber Nadeln zu erhalten. Die Reinigung wurde daher durch Waschen mit Äther und dann mit Wasser und Trocknen über Phosphorpentoxyd vorgenommen. Schmp. 82—84°, vorher Sintern.

0,1852 g gaben 0,2602 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{16}SJ_4$:
 J 75,15

Gefunden:
 75,93 %.

Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid-Jodoform,
 $J[(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)_2As] \dots J_3CH.$

Das dafür erforderliche Äthylallyldiisobutylarsoniumjodid wurde durch Zusammengabe äquimolekularer Mengen Allyljodid und Äthyldiisobutylarsin zunächst als grünliches Öl erhalten, das bald erstarrte. Ausbeute 4 g = 80% der Theorie. Aus Aceton-Äther hygroskopische Nadeln vom Schmp. 146 bis 148°, vorher Sintern.

0,2025 g gaben 0,1232 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{28}AsJ$:
 J 32,90

Gefunden:
 32,89 %.

1,3 g des Jodids in 4 ccm absolutem Alkohol und 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol bei 30—40° zusammengebracht. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde beginnt Krystallisation bräunlichgelber Prismen (1,7 g). Aus Alkohol skelettartige Krystalle. Schmp. 83°.

0,1755 g gaben 0,2126 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{20}AsJ_4$:
 J 65,13

Gefunden:
 65,46 %.

Verhältnismäßig leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

¹⁾ Versuche zur Darstellung von Triallylsulfoniumjodid aus Allylsulfid und Jodallyl schlugen fehl.

Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid.

Äquimolekulare Mengen Benzyljodid und Äthyldi-n-propylarsin vereinigen sich unter heftiger Reaktion zu dem quartären Salz. Man arbeitet daher besser in Ätherlösung. Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol. Glänzende Blättchen vom Schmp. 144°.

0,1832 g gaben 0,1062 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{26}AsJ$:
J 31,13

Gefunden:
31,33 %.

Ziemlich schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Äthyldi-n-propylbenzylarsoniumjodid-Jodoform,
 $J[(C_2H_5)(C_3H_7)_2(C_6H_5CH_2)As] \dots J_3CH$.

Heiße Lösungen von 1,02 g Äthyldipropylbenzylarsoniumjodid in 5 ccm und 1 g Jodoform in 10 ccm absolutem Alkohol scheiden nach und nach ein braungelbes Öl aus. Nach 2 Stunden wurde die Mutterlauge abgegossen, das Öl durch Reiben zum Erstarren gebracht und durch Impfen mit dem festen Körper aus der Mutterlauge weitere Krystalle erhalten. Schmp. 75°, vorher Sintern. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus 20 ccm absolutem Alkohol von 60—70° (längeres Erwärmen vermeiden) fielen citronengelbe, fahnenartige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt. Löslichkeit wie bei den analogen Verbindungen.

0,1949 g gaben 0,2300 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{27}AsJ_4$:
J 63,34

Gefunden:
63,77 %.

Methyl-n-propylallylphenylarsoniumjodid,
 $(CH_3)(C_3H_7)(C_3H_5)(C_6H_5)AsJ$.

5 g Methylpropylphenylarsin und 4,5 g Allyljodid geben bald ein gelbliches Öl, das nach 16 Stunden hochviscos und dunkelweinrot war, aber nicht erstarrte. Lösen in Wasser, Abfiltrieren von unlöslichen Verunreinigungen und Stehenlassen nach dem Eindampfen über Phosphorpentoxyd ließ das Öl erst nach 4 Wochen erstarren. Ausbeute 6 g. Äußerst zerfließliche Nadeln, die nur über Phosphorpentoxyd haltbar waren und sich nicht umkrystallisieren ließen.

0,2011 g gaben 0,1255 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{20}AsJ$:	Gefunden:
J 33,60	33,73 %.

Ein Additionsprodukt mit Jodoform ließ sich daraus nicht darstellen.

Methyläthylallylphenylarsoniumjodid,
 $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)AsJ$.

Äquimolekulare Mengen von Methyläthylphenylarsin und Allyljodid gaben die gleichen Erscheinungen wie beim vorigen Präparat, nur war das Jodid auch bei 4 monatigem Stehen über Phosphorpentoxyd nicht zum Erstarren zu bringen. Daß es tatsächlich vorlag, zeigte die Analyse des flüssigen Produktes.

0,4164 g gaben 0,2660 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{18}AsJ$:	Gefunden:
J 34,89	34,54 %.

Ein Jodoformanlagerungsprodukt herzustellen, wurde nach den Erfahrungen beim vorigen Körper nicht versucht.

Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid–Jodoform,
 $2J[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)As] \dots 3J_3CH$.

Das erforderliche Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid wurde aus äquimolekularen Mengen Dimethylphenylarsin und Benzyljodid in 10 Stunden als harzige, auf Ton fast spröde werdende Masse erhalten, die aus Aceton in Tafeln vom Schmp. 119—120° herauskamen, im Gegensatz zu Burrows und Turner¹⁾, die 114—115° als Schmelzpunkt angeben. Die Analyse bestätigte die Reinheit unseres Produktes.

0,2215 g gaben 0,1299 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{18}AsJ$:	Gefunden:
J 31,75	31,69 %.

Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid und Jodoform im Molekülverhältnis 2:3, in möglichst wenig Alkohol kalt bzw. bei gelinder Wärme gelöst, scheiden ein ockergelbes, zähes Öl aus, das nach mehrtägigem Stehen und Abgießen der Mutterlauge beim Reiben erstarrt. Durch Impfen fallen dann aus

¹⁾ Soc. 117, 1378 (1921).

der Mutterlauge weitere Krystalle aus. Beim Umkrystallisieren aus warmem (nicht heißem) Alkohol (15 ccm auf 1 g Rohprodukt) prachtvolle, leuchtendgelbe Nadeln vom Schmp. 88°.

0,1584 g gaben 0,2074 g AgJ.

Berechnet für $C_{33}H_{39}As_2J_{11}$:	Gefunden:
J 70,48	70,76 %.

Methylbenzyldiphenylarsoniumjodid—Jodoform,
 $J[(CH_3)(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2As] \dots J_3CH$.

Lösungen von 1,15 g Methylbenzyldiphenylarsoniumjodid in 25 ccm und 1 g Jodoform in 12 ccm absolutem Alkohol scheiden, bei 60—70° zusammengegeben, nach $\frac{1}{2}$ Stunde hellgelbe Nadeln aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 116—117°. Löslichkeit wie bei den analogen Körpern.

0,2265 g gaben 0,2492 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{21}AsJ_4$:	Gefunden:
J 59,34	59,46 %.

Methylallyldiphenylarsoniumjodid—Jodoform,
 $J[(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)_2As] \dots J_3CH$.

Methylallyldiphenylarsoniumjodid fällt aus 4,9 g Methyldiphenylarsin und 4 g Allyljodid zunächst als dunkelweinrotes Öl, das nach etwa 2 Stunden erstarrt. Abpressen auf Ton, Umkrystallisieren aus Alkohol. Derbe Prismen, die sich an der Luft rasch gelblich färben. Schmp. 144—145°.

0,1385 g gaben 0,0788 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{18}AsJ$:	Gefunden:
J 30,82	30,76 %.

2,1 g Arsoniumjodid in 4 ccm und 2 g Jodoform in 20 ccm Alkohol scheiden ein braungelbes, zähes Öl aus, das auch nach Abgießen der Mutterlauge und Verreiben mit Petroläther erst in 6 Monaten zu einer braungelben Masse erstarrte, in der Krystalle von Jodoform und quartärem Jodid eingebettet waren. Es wurde mechanisch getrennt. In Krystallen konnte die Molekülverbindung nicht erhalten werden; sie fiel stets ölig aus und erstarrte dann wieder zu der braungelben Masse. Schmp. 56—60°.

Verb. von Jodoform mit quartären Salzen. 255

0,1045 g gaben 0,1228 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{19}AsJ_4$:
J 63,02

Gefunden:
63,52 %.

Ziemlich schwer löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Chloroform; unlöslich in Äther und Petroläther.

Dimethyldiphenylarsoniumjodid-Jodoform,
 $J[(CH_3)_2(C_6H_5)_2As] \dots J_3CH$.

Aus Dimethyldiphenylarsoniumjodid und Jodoform konnte in alkoholischer Lösung kein Additionsprodukt erhalten werden. Nach mehrmonatigem Stehen resultierte Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid, offenbar durch Jodoformzersetzung entstanden. Daher wurden 1,55 g Methyldiphenylarsin, 1,1 g Jodmethyl und 2,5 g Jodoform zusammengegeben. Nach einer Stunde zerfloß das Jodoform zu einer Schmiere und nach 10 Stunden war die darüber stehende Schicht erstarrt. Beide Schichten wurden gut verrührt und nach einigen Tagen mit Äther behandelt, wobei alles zu einem citronengelben Pulver erstarrte. Abpressen auf Ton, Digerieren mit Äther bis zu dessen Farblosigkeit und dann mit Wasser und vorsichtiges Umkrystallisieren aus Aceton gab derbe, leuchtend orange gelbe Prismen. Schmp. 94° , vorher Sintern.

0,1396 g gaben 0,1678 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{17}AsJ_4$:
J 65,13

Gefunden:
64,96 %.

Diäthyldiphenylarsoniumjodid und Jodoform in Alkohol gab kaum einen Farbumschlag. Nach dem Abdunsten des Alkohols blieb ein rotes Öl, das, mit Petroläther übergossen, nach einjährigem Stehen Diäthyldiphenylarsoniumtrijodid gab. Aus Alkohol dunkelrotbraune Krystalle vom Schmelzpunkt $63-64^\circ$.

0,1121 g gaben 0,1146 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{16}AsJ_3$:
J 55,37

Gefunden:
55,26 %.

Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Alkohol und Eisessig.

Benzyltriphenylarsoniumjodid-Jodoform,
 $\text{J}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}] \dots \text{J}_3\text{CH}.$

Das erforderliche Benzyltriphenylarsoniumjodid entsteht durch viertelstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen Triphenylarsin und Benzyljodid auf dem Wasserbade. Abpressen des Krystallkuchens auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther. Glänzende Blättchen vom Schmp. 162° .

0,2422 g gaben 0,1080 g AgJ.	
Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{AsJ}$:	Gefunden:
J 24,23	24,10 %

Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester.

1,31 g des Jodids in 25 ccm Alkohol werden zu 1 g Jodoform in 10 ccm Alkohol bei $60-70^\circ$ gegeben. Das sich abscheidende Öl erstarrt beim Reiben zu braunroter Krystallmasse. Ausbeute 1,5 g. Schmp. 129° .

0,2754 g gaben 0,2840 g AgJ.	
Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{AsJ}_4$:	Gefunden:
J 55,33	55,73 %

Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, nicht löslich in Wasser, Äther, Benzol.

Aus der Mutterlauge des Additionsproduktes fielen nach mehrtägigem Stehen neben anderen Krystallen zentimeterlange, rotbraune Nadeln aus, die ausgelesen und aus Aceton-Äther krystallisiert wurden. Schmp. 136° . Nach Analyse und Verhalten gegen methylalkoholisches Kali, wobei Benzyltriphenylarsoniumjodid entstand, ist der Körper Benzyltriphenylarsoniumtrijodid.

0,1261 g gaben 0,1147 g AgJ.	
Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{AsJ}_3$:	Gefunden:
J 48,97	49,15 %

Methyläthyltriphenylarsoniumbromid,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}.$

Nach 4—5 stündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen Methyläthylarsin und Bromäthyl im Rohr auf 100° krystallisierte das Salz in langen, lichtbrechenden Nadeln aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther $147-148^\circ$.

Verb. von Jodoform mit quartären Salzen. 257

0,1385 g verbrauchten 3,9 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₈ AsBr:	Gefunden:
Br 22,66	22,53 %.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol. Ein Jodoformanlagerungsprodukt ließ sich daraus nicht darstellen.

Diäthyldiphenylarsoniumbromid, (C₂H₅)₂(C₆H₅)₂AsBr.

2,6 g Äthyldiphenylarsin und 1,3 g Bromäthyl schieden im Laufe von 6 Monaten derbe, prismatische Nadeln aus, die, aus Alkohol-Äther krystallisiert, bei 166—167° schmolzen. Löslichkeit wie beim vorigen Körper.

0,1012 g verbrauchten 2,8 ccm n/10-AgNO₃.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ AsBr:	Gefunden:
Br 21,80	22,13 %.

Triäthylpropylphosphoniumjodid, (C₂H₅)₃(C₃H₇)P . J.

Äquimolekulare Mengen Triäthylphosphin und n-Propyljodid in Äther scheiden in einigen Stunden winzige Nadeln des Jodids ab. Ausbeute 50 % des angewandten Materials. Schmp. 178—180°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

0,1279 g gaben 0,1036 g AgJ.

Berechnet für C ₉ H ₂₂ PJ:	Gefunden:
J 44,09	43,55 %.

Triäthylbenzylphosphoniumjodid-Jodoform, J[(C₂H₅)₃(C₆H₅CH₂)P] . . . J₂CH.

Das Triäthylbenzylphosphoniumjodid wurde durch Zugabe von 1/100 Gramm-Mol. Triäthylphosphonium zu 1/100 Gramm-Mol. Benzyljodid unter Wasserkühlung erhalten. Aus Alkohol-Äther farblose Nadeln vom Schmp. 135°.

0,2021 g gaben 0,1412 g AgJ.

Berechnet für C ₁₃ H ₂₂ PJ:	Gefunden:
J 37,80	37,76 %.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

1,12 g des Jodids in 5 ccm und 1,32 g Jodoform in 14 ccm absolutem Alkohol bei mäßiger Wärme zusammengegeben. Das ausfallende braungelbe Öl erstarrt nach dem Verreiben mit Äther. Damit geimpft, scheidet auch die Mutterlauge einen Brei hellgelber Blättchen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 105°.

0,2122 g gaben 0,2720 g AgJ.	
Berechnet für $C_{14}H_{23}PJ_4$:	Gefunden:
J 69,59	69,27 %.

Triäthylphosphin-Schwefelkohlenstoff und Jodoform.

Zu 1 g Triäthylphosphin-Schwefelkohlenstoff¹⁾, bei 30—35° in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurde eine etwa 80° warme Lösung von 2 g Jodoform in 20 ccm Alkohol gegeben. Nach kurzem Stehen schlug die Farbe über Hellweinrot und Grün gelb nach Gelb um; nach $\frac{1}{2}$ Stunde fielen gelbe Nadeln. Ausbeute 1 g. Schmelzpunkt des Triäthylphosphin-Jodoforms, $2(C_2H_5)_3P \dots 3J_3CH$, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 122—123°. Das Produkt ist schwefelfrei.

4,217 mg gaben 1,934 mg CO ₂ und 1,000 mg H ₂ O.	
0,1216 g „ 0,1808 g AgJ.	
Berechnet für $C_{16}H_{28}P_2J_6$:	Gefunden:
C 12,68	12,51 %
H 2,32	2,65 „
J 80,60	80,37 „

Wird Triäthylphosphin und Jodoform im Verhältnis 2 : 3 in warmem Alkohol gelöst zusammengegeben, so fällt beim Erkalten ein blaßgelber, krystalliner Körper vom Schmp. 127°. Auch durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ist er nicht über 128—129° zu steigern. Auch die Analysenwerte ändern sich dadurch nicht.

5,390 mg gaben 2,715 mg CO ₂ und 1,308 mg H ₂ O.	
Berechnet für $C_{16}H_{28}P_2J_6$:	Gefunden:
C 12,68	13,74 %
H 2,32	2,72 „

¹⁾ Daß das Additionsprodukt von Schwefelkohlenstoff an Triäthylphosphin bei der Behandlung mit organischen Säuren Triäthylphosphinsulfid bildet, ist bekannt [Hantzsch u. Hibbert, Ber. 40, 1517 (1907)]. Es zeigte sich, daß dies auch bei 4—5 monatigem Aufbewahren des Körpers im verschlossenen Glase geschieht. Dabei entsteht neben Schwefelwasserstoff eine Schmiere, die beim Abpressen auf Ton farblose Krystalle gibt, die nach dem Umkrystallisieren Schmp. und Mischschmp. 94—95° des Triäthylphosphinsulfids zeigen.

Triäthylphosphinsulfidjodmethylat-Jodoform,
 $J[(C_2H_5)_3PSCH_3] \dots 2J_2CH$.

Aus Triäthylphosphinsulfid allein wurde kein Additionsprodukt mit Jodoform erhalten, wohl aber aus dessen Jodmethylat. 0,5 g Triäthylphosphinsulfid in 3 ccm Alkohol, 1,32 g Jodoform in 14 ccm Alkohol und 4 g Jodmethyl wurden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fielen goldgelbe Blättchen neben knolligen Partikelchen. Von letzteren wurde mechanisch durch Absieben getrennt und die Blättchen vorsichtig aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 84° .

0,1209 g gaben 0,1840 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_{20}PSJ_7$:
J 82,31

Gefunden:
82,26 %.

Methylaminjodhydrat und Äthylenjodid.

1,6 g Jodhydrat in 5 ccm und 2,82 g Äthylenjodid in 15 ccm Alkohol liefern, bei $50-60^\circ$ zusammengebracht, unter stürmischer Äthylenentwicklung ein schwarzes Öl, das nach dem Abgießen der Mutterlauge nach 24 Stunden zu plattenförmigen, blauschwarzen Krystallen des Methylammoniumtrijodids, $CH_3NH_2 \cdot HJ \dots J_2$, erstarrt. Schmp. $35-37^\circ$. Umkrystallisieren ließ es sich nicht.

0,4543 g gaben 0,7732 g AgJ.

Berechnet für CH_5NJ_3 :
J 92,25

Gefunden:
91,98 %.

Mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

Dipropylaminjodhydrat und Äthylenjodid.

Dipropylaminjodhydrat wurde durch Zugabe von 3 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von 2 g Dipropylamin in 50 ccm Äther dargestellt. Waschen der ausgeschiedenen Krystalle mit Äther und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Zentimeterlange, glänzende Nadeln vom Schmelz- und Zersetzungsp. $230-235^\circ$, vorher Sintern.

0,1772 g gaben 0,1822 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_{16}NJ$:
J 55,45

Gefunden:
55,57 %.

17*

1,15 g Jodhydrat in 4 ccm und 1,4 g Äthylenjodid in 8 ccm Alkohol geben bei heißer Einwirkung Farbumschlag nach Schwarzbraun und Äthylenentwicklung, aber keine Fällung. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade und mehrfachem Verreiben des öligen Rückstandes mit Äther erstarrte dieser zu stahlblauen Krystallen des Dipropylammoniumtrijodids, $(C_3H_7)_2NH \cdot HJ \dots J_2$; Ausbeute 2 g. Schmp. 58—59°, vorher Sintern. Ein geeignetes Krystallisationsmittel ließ sich nicht finden.

0,2050 g gaben 0,8000 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_{16}NJ_3$:	Gefunden:
J 78,88	79,10 %.

In allen Lösungsmitteln, außer Petroläther, leicht löslich. Durch Wasser wird es zum Teil zersetzt.

Diisobutylaminjodhydrat und Äthylenjodid.

1,28 g Jodhydrat und 1,41 g Äthylenjodid gaben in alkoholischer Lösung Äthylenentwicklung und Farbumschlag nach Dunkelrotbraun. Das über Nacht ausfallende Öl wurde nach dem Abgießen der Mutterlauge fest. Rotbraune Blättchen des Diisobutylammoniumtrijodids, $(C_4H_9)_2NH \cdot HJ \dots J_2$. Schmp. 57—58°, vorher Sintern. Ändert sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig nicht.

0,1886 g gaben 0,2607 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{20}NJ_3$:	Gefunden:
J 74,55	74,70 %.

Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Eisessig.

Tribenzylaminjodhydrat und Äthylenjodid.

Je $\frac{1}{400}$ Gramm-Mol. der Komponenten in 7 bzw. 4 ccm Alkohol heiß gelöst und nach dem Zusammengeben eine Minute zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde fallen 1,2 g prachtvolle, metallglänzende, rotbraune Nadeln. Schmp. 133°; vorher Sintern. Umkrystallisieren erhöht den Schmelzpunkt des Tribenzylammoniumtrijodids, $(C_6H_5CH_2)_3N \cdot HJ \dots J_2$, nicht. Löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol.

Verb. von Jodoform mit quartären Salzen. 261

0,1852 g gaben 0,1944 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{22}NJ_8$:
J 56,95

Gefunden:
56,73 %.

Pyridinjodhydrat und Äthylenjodid.

Pyridinjodhydrat erhielten wir durch Zugabe von 2 g Jodwasserstoffsäure (1,96) zu einer Lösung von 1 g Pyridin in 50 ccm absolutem Äther, Abpressen des schmierigen Niederschlages und Umkrystallisieren aus Alkohol als farblose Blättchen (1,1 g), die bei 185° sinterten und bei $190-195^\circ$ schmolzen im Gegensatz zu der Literaturangabe¹⁾, wonach der Schmp. bei 268° liegen soll. Daß unser Körper rein war, zeigte die Analyse.

0,1643 g gaben 0,1868 g AgJ.

Berechnet für C_5H_6NJ :
J 61,35

Gefunden:
61,44 %.

Angewandt: 1,04 g Pyridinjodhydrat in 10 ccm und 1,41 g Äthylenjodid in 12 ccm Alkohol. Erscheinungen wie früher. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde fielen beim Reiben Kryställchen von Pyridinjodhydrat aus. Nach dessen Abtrennung wurde der Alkohol abgedampft. Rückstand erstarrte zu metallglänzenden, blauschwarzen Nadeln des Pyridinjodhydrat-dijodids, $JH \cdot C_5H_5N \dots J_2$; Schmelzpunkt nach dem Trocknen auf Ton $129-130^\circ$; wird durch Umkrystallisieren aus Äther-Aceton nicht erhöht. Bei längerem Erwärmen mit Aceton tritt Spaltung in die Komponenten ein.

0,2128 g gaben 0,3258 g AgJ.

Berechnet für $C_5H_5NJ_3$:
J 82,65

Gefunden:
82,74 %.

Tetrapropylammoniumjodid und Äthylenjodid,

im Verhältnis 1,04 g in 5 ccm und 0,94 g in 6 ccm Alkohol heiß zusammengegeben, liefern sofort tiefbraune Farbe unter Gasentwicklung, die bei 50° zu Ende geführt wird. Beim Abkühlen fallen 1,4 g rotbrauner Nadeln des Tetrapropylammoniumtrijodids, $J[(C_3H_7)_4N] \dots J_2$, aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98° schmelzen.

¹⁾ Am. Soc. 19, 326 (1897).

0,1558 g gaben 0,1944 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{22}NJ_3$:
J 67,20

Gefunden:
67,45 %

Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.
Methylalkoholisches Kali baut zum Monojodid ab.

Antipyrinjodmethylat und Äthylenjodid,

im Verhältnis 1,1 g in 4 ccm und 1 g in 6 ccm Alkohol zusammengegeben. Sofortiger Farbenumschlag nach Schwarzgrün; bald fiel das Antipyrinjodmethylatdijodid, $J[C_{12}H_{15}ON_2] \dots J_2$, in blaugrünen, metallglänzenden Blättchen aus (1,7 g), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 132—133° schmolzen.

0,1222 g gaben 0,1478 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{15}ON_2J_3$:
J 65,24

Gefunden:
65,36 %

Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther.

Dimethyldiphenylarsoniumjodid und Äthylenjodid.

Je $\frac{1}{300}$ Gramm-Mol. in 5 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst und zusammengegeben, liefern unter Farbenumschlag über Dunkelweinrot bis Schwarzgrau nach $\frac{1}{4}$ Stunde ein schwarzes Öl, das nach dem Abgießen der Mutterlauge und Reiben zu braunschwarzen Krystallen des Dimethyldiphenylarsoniumtrijodids erstarrt. Schmelzpunkt nach Krystallisieren aus Alkohol 70—72°, angegeben 69,5°.

0,1866 g gaben 0,2060 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_{16}AsJ_3$:
J 59,53

Gefunden:
59,67 %

Methylalkoholisches Kali baut zu Dimethyldiphenylarsoniumjodid vom Schmp. 209—211° ab. Michaelis und Link¹⁾ und Steinkopf und Schwen²⁾ geben 190° an. Unser Rohprodukt schmolz ebenso, stieg aber durch Umkrystallisieren bis zur angegebenen Höhe. Aus Methyl-diphenylarsin und Jodmethyl erhielten wir das Jodid sofort vom Schmp. 209—211°.

¹⁾ Michaelis u. Link, Ann. Chem. 207, 204 (1881).

²⁾ Steinkopf u. Schwen, a. a. O.

Trimethylsulfoniumjodid und Äthylenjodid.

Angewandt: Je $\frac{1}{200}$ Gramm-Mol. in 10 ccm heißem Alkohol. Ausscheidung eines schwarzen Öls, das nach dem Verreiben mit Äther und mehrtägigem Stehen erstarrte. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Äther 38—39°, wie für Trimethylsulfoniumtrijodid angegeben.

Trimethylsulfoniumtrijodid und Jodoform.

Heiße Lösungen von 1,14 g Trijodid und 1 g Jodoform in 8—10 ccm Methylalkohol scheiden nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol Schmp. und Mischschmp. 160—162° des Trimethylsulfoniumjodid-Jodoforms, dargestellt aus den Komponenten, zeigen.

Chinon und Tetraäthylphosphoniumjodid.

2,75 g Tetraäthylphosphoniumjodid in 7 ccm und 1,1 g Chinon in 5 ccm Eisessig heiß zusammengegeben. Sofortiger Farbumschlag nach Schwarzbraun. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde fallen erst grüne Nadeln und dann blauviolette Blättchen. Bei Abmessung des richtigen Zeitpunktes gelingt es, beide fast quantitativ zu trennen. Völlige Trennung durch Behandeln mit Äther, in dem die Blättchen unlöslich sind. Die grünen Nadeln erweisen sich durch Schmp. und Mischschmp. 170° als Chinhydron. Die Blättchen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei sie rotbraun werden, bei 69—70° schmelzen, sind nach Analyse und Verhalten gegen Natronlauge, wobei Tetraäthylphosphoniumjodid entsteht, Tetraäthylphosphoniumtrijodid, $(C_2H_5)_4PJ_3$.¹⁾

4,104 mg gaben 2,700 mg CO_2 und 1,350 mg H_2O .

3,563 mg „ 2,561 mg AgJ.

Berechnet für $C_8H_{20}PJ_3$:

C	18,18
H	3,79
J	72,16

Gefunden:

17,94 %
3,64 „
71,87 „

In analoger Weise gab Chinon mit Dimethyl- bzw. Diäthyl-diphenylarsoniumjodid deren Trijodide und Chinhydron.

¹⁾ Jörgensen, der das Trijodid aus dem Monojodid und Jod dargestellt hat [Dies. Journ. [2] 3, 334 (1871)], gibt als Schmp. 66—67° an.

Chloranil und Chinolinjodäthylat.

Beim Zusammengeben heißer Lösungen von $\frac{1}{300}$ Gramm-Mol. Chinolinjodäthylat in 2 ccm und $\frac{1}{300}$ Gramm-Mol. Chloranil in 12 ccm Eisessig und Aufkochen der Lösung tritt Farbumschlag bis fast Schwarz ein. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde fällt etwas Öl, nach 1—2 Stunden ein Krystallgemisch aus goldgelben Blättchen und weißen Nadeln aus, und erst nach einem Tage krystallisieren blauschwarze Würfel aus. Letztere bleiben beim Behandeln mit Äther ungelöst. Das nach dem Verjagen des Äthers bleibende Gemisch wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei fast nur die gelben Blättchen gelöst werden. Die weißen Nadeln erweisen sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Tetrachlorhydrochinon vom Schmp. $230-232^\circ$, die goldgelben Blättchen als unverändertes Chloranil. Die blauschwarzen Krystalle können nicht umkrystallisiert werden, da sie von Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton zum Teil schon in der Kälte in Chloranil, Jod und Chinolinjodäthylat gespalten werden. Nach vorsichtigem Waschen mit wenig Alkohol und Äther wurden mechanisch die am besten ausgebildeten herausgelesen und analysiert. Sie erweisen sich als eine Molekülverbindung von 1 Chloranil, 1 Chinolinjodäthylat und 2 Jod (Formel I oder II).

4,866 mg gaben 4,557 mg CO_2 und 0,820 mg H_2O .
 3,961 mg „ 3,691 mg CO_2 „ 0,765 mg H_2O .
 6,294 mg „ 0,1313 ccm N bei 25° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}_4\text{J}_2$:		Gefunden:	
C	26,00	25,54	25,41 %
H	1,52	1,89	2,16 „
N	1,78	2,38	— „

Zur Konfiguration der höheren aliphatischen ungesättigten Säuren und deren Salze.

Von

J. Klimont.

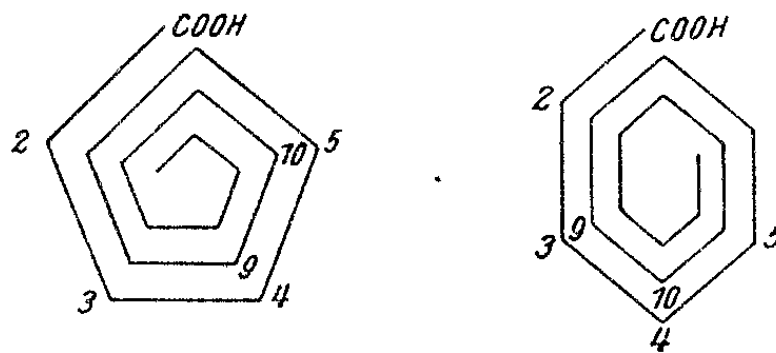
(Eingegangen am 8. Dezember 1924.)

Jedem, der sich mit Fettchemie beschäftigt, fällt das eigentümliche Verhalten sowohl der ungesättigten Fettsäuren, wie auch ihrer Salze auf. Nun wurde zwar die Chemie der ungesättigten Fettsäuren in den letzten Jahren ausgebaut und über die Lage der Doppelbindung besteht kein Zweifel, aber dennoch bergen diese Bestandteile der natürlichen Fette noch manche Rätsel. So ist es bis nun nicht recht erklärlich, daß die einfach ungesättigte Ölsäure von den mehrfach ungesättigten Säuren gleicher Kohlenstoffzahl und linearer Struktur, der Linolsäure und Linolensäure dadurch abgesondert erscheint, daß letztere eine hervorragende Trockenfähigkeit besitzen, welche der ersteren mangelt. Zwar nimmt auch die Ölsäure Sauerstoff auf, aber nur in mäßiger Menge und erst nach längerer Zeit, während die Linolsäure, noch mehr aber die Linolensäure den Sauerstoff begierig aufsaugt und festhält, so daß dieses Absorptionsvermögen mit der Zahl der Doppelbindungen im Molekül wächst. Wie sehr dies Verhalten stets befremdet hat, geht daraus hervor, daß man vor der Feststellung der Anzahl der Doppelbindungen dreifache Bindungen in den genannten Säuren annahm. Weiterhin bleibt es unverständlich, daß die Salze der ungesättigten Fettsäuren in den Fettlösungsmitteln häufig leichter löslich sind, als diejenigen mancher gesättigter Säuren, und daß sich manche der Salze, zum Beispiel diejenigen des Bleis, des Bariums und Zinks hierdurch sehr erheblich von denen der gesättigten organischen Säuren überhaupt unterscheiden.

1. Um zunächst dem Grunde des Sauerstoffabsorptionsvermögens näher zu kommen, darf man die Struktur der höher-

molekularen aliphatischen Säuren nicht übersehen. Klimont hat bereits an anderer Stelle dargetan, daß die Form der linearen Struktur insbesondere dann nicht unberücksichtigt gelassen werden darf, wenn doppelte Bindungen vorliegen.¹⁾ Wird für die Wirkung der Kohlenstoffvalenzen die Richtung nach den Ecken eines Tetraeders angenommen, und diese Annahme hat sich allgemein Geltung verschafft, so muß sie auch für Verbindungen von linearer Struktur gelten. Dann ergeben sich offene, in Spiralen gewundene Ringe, welche bei Säuren der Carboxylgruppe einen sterischen Einfluß auf eine vorhandene Doppelbindung und umgekehrt gestatten.

Die Lage der Doppelbindung ist bei der Ölsäure zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom festgestellt. Wäre sie zwischen 4 und 5 gelegen, müßte sich wegen einer vorhandenen $\gamma - \delta$ -Stellung ein Lacton bilden. Dies geschieht bekanntlich nicht,



aber dennoch bleibt die Doppelbindung nicht ohne Einfluß auf die Carboxylgruppe, da sie räumlich auch in Beziehung zu ihr ebenso gelagert ist, wie jene.

Dem Kohlenstoffatom 9 kommt räumlich die Situation der γ -Stellung, dem Kohlenstoffatom 10 diejenige der δ -Stellung zu und es darf nicht übersehen werden, daß unter diesen Umständen die Doppelbindung zunächst eine Anziehung auf die Carboxylsauerstoffe auszuüben befähigt ist. Sie lagern sich vor die ungesättigte Bindung, ohne sich anzulagern und beschäftigen deren freie Valenzen; sie schützen dadurch diese vor Oxydation, während die anderen ungesättigten Bindungen Sauerstoff ohne weiteres anlagern können. Dies dürfte der

¹⁾ Vgl. Ulzer-Klimont, Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. Berlin 1906.

Grund sein, warum reine Olivenöle, welche hauptsächlich aus Ölsäureglycerid bestehen, so sehr beständig sind.

2. Die Zugehörigkeit aller höher molekularen Fettsäuren zu der Pseudoreihe ist schon deshalb wahrscheinlich, weil sie sehr schwache Elektrolyte sind. Aber die ungesättigten Säuren und deren Salze zeigen den Charakter der Pseudoreihe in ausgeprägter Weise, denn die auffallende Löslichkeit der fettsauren Salze in Äther und Fettlösungsmitteln dürfte hauptsächlich auf diesen Umstand zurückzuführen sein. Daß nämlich bei ihnen die Pseudoform vorherrschend ist und selbst die Alkalisalze nur Mischungen beider Formen präsentieren, geht daraus hervor, daß letztere bei höherer Temperatur sich in Fetten erheblich lösen, aus dieser Lösung aber durch wäßrige Erdalkalisalzlösungen selbst nach dem Erkalten nicht mehr ausfällbar sind. Erst nach längerem Stehen gehen die Alkalisalze wieder in die Form echter Salze über, fallen sodann aus der Lösung heraus und reagieren wiederum normal.

Eine solche Einordnung der Salze könnte sich auch auf die fettlöslichen Blei- und Bariumsalze usw., sowie auf die wasserunlöslichen Erdalkalisalze usw. erstrecken. In der Tat steht das Verhalten des öl-, des linol-, des linolensauren Bleis mit dieser Annahme nicht im Widerspruche, da die genaue Beobachtung der Reaktionsvorgänge bei diesen Salzen lehrt, daß sie keineswegs zu den Verbindungen der echten Säuren gehören; behandelt man sie nämlich mit verdünnter Schwefelsäure, so setzen sie sich nicht sofort in Fettsäuren und Bleisulfat um, sondern es bedarf längerer Zeit, häufig sogar der Erwärmung, um diese Umsetzung zu vollenden.

Man könnte nun einwenden, die Verzögerung rühre daher, daß die Mineralsäure aus dem Salze zunächst Fettsäure ausscheidet, welche dieses umhüllt und so der weiteren Einwirkung der wäßrigen Mineralsäure entzieht. Aber eine solche Argumentation wird hinfällig, wofern man statt des Bleisalzes dessen ätherische Lösung zur Reaktion benutzt. Schüttelt man sie mit der wäßrigen Säure gut durch, so scheidet sich auch bei diesem Vorgange nur wenig Bleisulfat ab und will man rasch zum Ziele gelangen, so ist es das beste, den Äther abzudestillieren und das Salz an und für sich mit der Schwefelsäure zu erwärmen.

Das ist auch der Grund, warum man die Zersetzung des ölsauren Bleis in der ätherischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure vornimmt. Der Äther entzieht das Salzsäuregas und dieses, zu den stärksten Säuren zählend, vermag sehr rasch die Umlagerung des Pseudosalzes zu einem echten Salze zu bewerkstelligen.

Steht somit nichts der Annahme entgegen, daß hier nicht Salze der echten Säuren vorliegen, so bedarf es noch der Erklärung, warum manche Salze ungesättigter Fettsäuren in Äther schwerer löslich, manche darin aber leichter löslich sind, als die korrespondierenden ölsauren Salze. Die Löslichkeit wird zweifellos vom Schmelzpunkte des Salzes beeinflußt und dieser ist wiederum vom Schmelzpunkte bzw. Erstarrungspunkte der Fettsäuren abhängig. Erucasäures Blei z. B. ist in Äther schwer löslich, wohl aber leicht löslich in geeigneten Fettlösungsmitteln mit höherem Siedepunkte, welche eine Erwärmung gestatten, weil die Erucasäure einen höheren Schmelzpunkt, als die Ölsäure besitzt. Andererseits sind die Bleisalze der mehrfach ungesättigten Fettsäuren (sofern sie rein und nicht oxydiert sind) durchaus leichter löslich, als die ölsauren Bleisalze, weil die mehrfach ungesättigten Säuren einen noch niedrigeren Erstarrungspunkt besitzen, als die Ölsäure.

Das ölsäure Barium z. B. ist in Benzol und Alkohol unlöslich; das linol- und linolensäure Barium hingegen sind so sehr löslich, daß dieser Umstand bekanntlich zur Trennung der mehrfach ungesättigten von den einfach ungesättigten Säuren vorgeschlagen wurde.¹⁾

Demnach sollte man meinen, es sei nicht notwendig, anzunehmen, daß die fettlöslichen Salze der Fettsäuren der Pseudoreihe angehören; man brauchte die Lösung der Öl-, der Stearinsäure usw. in Wasser gelegentlich der Lösung von Alkaliseifen in diesem Medium nicht auffallender zu finden, als die Lösung von Metallen und Erdalkalimetallen in Fettlösungsmitteln gelegentlich der Lösung von deren Seifen im letztgenannten Medium. Man könnte ferner der Meinung sein, die Löslichkeit von Salzen in irgendwelchen Lösungsmitteln richte

¹⁾ Farnsteiner, Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 2, 1 (1899); 6, 161 (1903).

sich ausschließlich nach der Löslichkeit der Salzbestandteile. So z. B. sei das Lösungsverhalten des Natriumacetates völlig klar, sowohl in bezug auf Wasser, wie auch in bezug auf Fettlösungsmittel, da Essigsäure in diesen löslich, einen kleinen Teil des Natriums mit zur Lösung zwingt und mehr als schwache Löslichkeit des Salzes in Fetten auch nicht konstatiert werden kann. Dies reicht zwar zur Erklärung des Lösungsverhaltens mancher Salze noch immer nicht aus, aber eine derartige Erklärung wäre immerhin annehmbar, wenn man nicht nachweisen könnte, daß sie an und für sich unrichtig ist.

Das Lösungsverhalten von Salzen richtet sich offenbar überhaupt nicht nach dem Lösungsvermögen von dessen Komponenten, sondern nur nach dem Umstande, ob ein echtes oder ein Pseudosalz irgendwelcher Form vorliegt. Alle Halogenalkalisalze z. B. sind echte Salze, was schon aus deren Wasserlöslichkeit hervorgeht. Einer ihrer Komponenten, das Halogen, ist sicherlich in Fetten und Fettlösungsmitteln löslich, dennoch aber sind die Salze in diesen Stoffen völlig unlöslich; ihre Komponenten sind eben durchaus jonogen gebunden.

Lehrt dieses Beispiel somit, daß die Löslichkeit von Salzen in Fetten und Fettlösungsmitteln durch den Pseudocharakter dieser Salze bedingt ist, so legt es auch den Beweis dar, daß die Schmelzpunkte der Komponenten des Salzes für diese Löslichkeit nicht allein in Frage kommen können, sondern daß insbesondere für die auffallende Löslichkeit der Salze ungesättigter Fettsäuren in Fettlösungsmitteln noch ein anderer Grund vorwalten muß. In der Tat tritt der stärkere Pseudocharakter der Salze ungesättigter Fettsäuren gegenüber demjenigen der Salze gesättigter Fettsäuren gleicher Kohlenstoffzahl schon bei deren Alkohollöslichkeit hervor. Für die Lithiumsalze z. B. liegen genaue Messungen vor¹⁾:

100 cem Wasser lösen bei			100 cem Alkohol (0,797) lösen bei	
	18° C	25° C	18° C	25° C
Lithiumoleat . . .	0,0674 g	0,132 g	0,9084 g	1,009 g
Lithiumstearat . . .	0,01 g	0,012 g	0,041 g	0,0532 g

¹⁾ Partheil u. Férié, Arch. d. Pharm. 241, 545.

Das Oleat des Lithiums ist also in Alkohol unverhältnismäßig leichter löslich, als dessen Stearat.

Unter solchen Umständen muß erwogen werden, ob nicht die Doppelbindung noch einen weiteren Einfluß auf die Carboxylgruppe auszuüben vermag, als eingangs dargelegt wurde. Dies ist in der Tat möglich. Sie kann nämlich deren Wasserstoff derart festlegen, daß er nicht mehr beide Carboxylsauerstoffe befriedigt, sondern nur mehr eines, so daß der Pseudocharakter der Säure hierdurch noch verstärkt wird. Diese Annahme würde eine Stütze in den Untersuchungen von F. Feigl finden¹⁾, welcher zeigte, daß die Kupfersalze der Oxime der Atomgruppierung, $R-CH-C-R$, sich in Ammoniak lösen,



wofern das Oxim nur aliphatische Alkylreste enthält, aber in diesem Reagens unlöslich sind, wofern an Stelle der Alkylreste Phenylreste sich befinden; die Deutung dieser Verschiedenheit ist nach F. Feigl vorläufig nur durch die Beeinflussung des Kupfers durch eine Nebenvaleanzabsättigung der Phenylgruppen, mithin indirekt durch Doppelbindung möglich und es scheint dieser Einfluß ungesättigter Bindungen auch auf den Charakter von Säuren und Salzen durchgreifender zu sein, als man bisher annahm.

Man könnte weiterhin den Ausführungen über die Pseudoölsalze entgegenhalten, daß nicht einzusehen ist, warum eine echte Lactonbildung nicht eintritt, wenn die Stellung 9—10 der $\gamma-\delta$ -Stellung gleichwertig ist. Demgegenüber muß man aber in Berücksichtigung ziehen, daß eine Gleichwertigkeit beider Stellungen nicht vorhanden ist, sondern nur eine gewisse Gleichartigkeit. Die Anlagerung des Carboxylsauerstoffes wird bei der $\gamma-\delta$ -Stellung nicht durch Methylenwasserstoffe sterisch behindert, wie dies bei der 9.—10. Stellung der Fall ist.

Die Salze der ungesättigten Fettsäure (und auch mancher gesättigten) sind in Rücksicht auf ihre technische Wichtigkeit noch nicht umfassend untersucht. Einige diesbezügliche, nicht uninteressante Feststellungen nahmen auf meine Veranlassung

¹⁾ Ber. 56, 2083 (1923); Z. f. anal. Chem. 64, 42 (1924).

Herr Ing. Camillo Bussetti von Moltini und Fräulein Grete Benedek vor:

Ölsaures Calcium. Weißer Körper, der lufttrocken sich wachsartig anfühlt und auf dem Wasserbade schmilzt. Schmelzpunkt $83-84^{\circ}\text{C}$. In warmem und kaltem Äther nur teilweise unlöslich (im Gegensatze zu den Literaturangaben), in kaltem Benzin (Siedep. 90°C) teilweise, in warmem vollständig löslich. Nach mehrstündigem Stehen entsteht eine milchige Trübung, die Lösung stockt weiterhin zu einer opalisierenden Gallerte. Beim Schütteln scheidet sich das Calciumsalz aus. In Mineralöl von der Dichte 0,883 ist dasselbe Verhalten wie in Benzin zu beobachten.

Elaidinsaures Quecksilber. Die Löslichkeit dieses Salzes in Äther ist sehr gering, dagegen ist es in Öl erheblich löslich. Schmelzp. 115°C .

Elaidinsaures Silber. Ist in Öl teilweise löslich und bildet eine Gallerte.

Elaidinsaurer Kalk. Teilweise in Äther löslich, löst sich sehr leicht in heißem Öl, backt bereits auf dem Wasserbade zusammen und schmilzt bei 137°C .

Linolensaures Calcium. Weißer Körper, der sich an der Luft leicht oxydiert und dabei gelbbraun bis rotbraun wird. Auf dem Wasserbade schmilzt er zu einer gelbbraunen Masse. Schmelzpunkt unscharf; die Substanz sintert bei 71°C und ist bei 74°C geschmolzen. Im kalten und warmen Äther etwas löslich, ebenso im kalten Benzin. Im warmen Benzin ist die Löslichkeit erheblich. Beim Verdunsten der Benzinlösung scheidet sich eine klebrige Masse ab, in der sowohl linolensaures Calcium, als auch linusinsaures Calcium vorhanden sind. In Mineralöl von der Dichte 0,885 zeigt die Verbindung ähnliches Verhalten, wie im Benzin. 0,2 g in 3 g Mineralöl auf 150°C erwärmt, schmelzen im Öl zu einem dunkelroten Klumpen, der sich an den Glaswänden anlegt.

Erucasäures Calcium. Weißer Körper schmilzt bei $102-103^{\circ}\text{C}$. In heißem Benzin vollkommen löslich. Bei raschem Abkühlen erfolgt keine Veränderung. Nach mehrstündigem Stehen ist die Lösung zu einer milchig opalisierenden Masse gestockt. In Mineralöl von der Dichte 0,885 ist es bei

etwa 150° C vollkommen löslich und wird nach einstündigem Stehen etwas viscoser. Nach mehrstündigem Stehen stockt die Lösung klar. In heißem Benzol ist es vollkommen klar löslich. Beim Abkühlen trübt sich die Lösung wieder.

Palmitinsaures Calcium. Weißer fettiger Körper, der in Mineralöl in der Wärme vollkommen löslich ist. Ebenso in warmem Benzin. Die Mineralöllösung stockt zu einer gallertigen Masse.

Palmitinsaures Kupfer. Löst sich in heißem Öl und in geschmolzenem Paraffin. Wenn das Salz mit Paraffin erwärmt wird, so scheidet sich plötzlich reduziertes Kupfer aus. Das Salz backt bei 103° C zusammen, wird durchsichtig, schmilzt aber erst bei 138° C.

Palmitinsaures Eisen. Löst sich in geschmolzenem Paraffin, backt bei 153° C zusammen und schmilzt bei 182° C.

Stearinsaures Calcium. Ist in Äther unlöslich, löst sich aber in Mineralöl von der Dichte 0,885 in der Wärme klar und stockt nach mehrstündigem Stehen zu einer klaren Masse, die sich später trübt. Es schmilzt bei 179—180° C.

Laurinsaures Calcium. Weißer fettiger Körper, der sich in Mineralöl von der Dichte 0,885 auf dem Wasserbade nicht vollständig löst, erst beim Erhitzen auf 150° C wird die Lösung vollständig klar.

Mitteilung aus den chemischen Instituten
von Erlangen und Bonn.

Beiträge zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe.

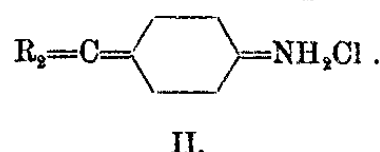
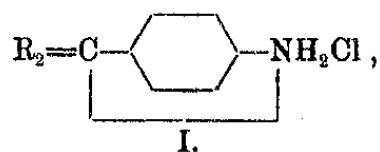
Von

Walther Dilthey.

(Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

Chinon.

Bei der Aufstellung der nunmehr über ein halbes Jahrhundert gebräuchlichen chinoiden Formel der Triphenylmethanfarbstoffe¹⁾ hat man sich weniger um die Frage des Chromogens, als um die des Chromophors gekümmert. Obwohl die Farbstoffe in keinerlei Beziehung zum Chinon gebracht werden konnten, wählte man dieses, nur weil es farbig war, als Vorbild für eine die Farbe erläuternde Formel, in der Annahme, daß das Bindungssystem im Chinon die chromophore Gruppe enthalten müsse, die die Farbe bedinge. Daher spielte anfangs auch die Art dieses Bindungssystems keine Rolle, Ringformel I wie Ketonformel II schienen gleichgut die Farbe zu interpretieren.²⁾



Die Rosenstiehlsche Formel (VII) wurde deshalb verworfen, weil sie keinen sinnfälligen Ausdruck für die Farbe enthielt.

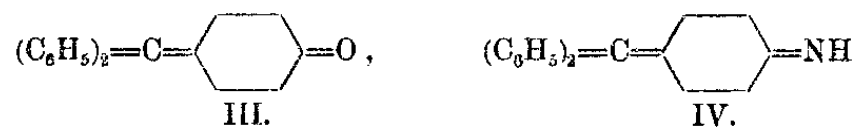
Erst A. Baeyer und V. Villiger³⁾ befaßten sich mit dem eigentlichen Chromogen der Farbstoffe und lehrten, ausgehend

¹⁾ Vgl. hierzu „Über die chinoide Bindung“: Z. f. angew. Chem. 37, 313 (1924).

²⁾ E. Fischer u. Jennings, Ber. 26, 2223 (1893).

³⁾ „Dibenzalacetone und Triphenylmethan.“ Vgl. besonders die fünfte Mitteilung: Ber. 37, 2848 (1904) mit ausführlicher Literatur.

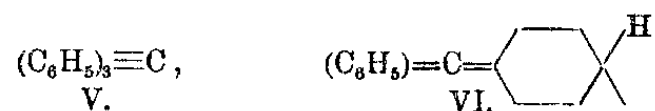
von der Beobachtung, daß eine Aminogruppe im Triphenylcarbinol zwar farbige Salze, aber noch keine Farbstoffe lieferte, als Chromogen der OH-haltigen Farbstoffe das Fuchson (III),



der NH_2 -haltigen das Fuchsonimin (IV) betrachten. Die Beziehungen zum Chinon bzw. Chinonimin gehen aus diesen Formeln klar hervor, auch die zu den Farbbasen, die aus den Farbsalzen durch Säureabspaltung entstehen, nicht aber die zu Farbsalzen selbst.

Triphenylmethyl.

Bis um die Wende des Jahrhunderts etwa blieb Chinon das einzige Formulierungsvorbild für die Triphenylmethanfarbstoffe. Im Radikal Triphenylmethyl (V), welches sich als



intensiv farbig erwies, schien ein neues aufgefunden zu sein. P. Pfeiffer¹⁾ war der erste, welcher in dieser Verbindung ein neues Chromogen erkannte, indem er dem dreiwertigen Kohlenstoffatom die Rolle des Chromophors in diesem Chromogen zuschrieb. Aber so stark war die Vorstellung von der Notwendigkeit einer chinoiden Formulierung bei Farbigkeit eingewurzelt, daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, dem Triphenylmethyl chinoiden Struktur beizulegen (VI), womit die Brücke zu den chinoiden Formeln der Triphenylmethanfarbstoffe geschlagen schien. Nun haben aber K. H. Meyer und H. Wieland²⁾ gezeigt, daß Triphenylmethyl als Chromogen der Farbstoffe deshalb nicht in Betracht kommt, weil die Art seiner Absorption von derjenigen der Triarylcarbinolsalze total verschieden ist.

Die Chromogennatur des Triphenylmethyls ist dann durch Wieland³⁾ überhaupt bezweifelt worden, indem er nachwies,

¹⁾ Ann. Chem. 376, 285 (1910); 383, 92 (1911).

²⁾ Ber. 44, 2557 (1911).

³⁾ Ber. 55, 1816 (1922).

- daß die entsprechenden Radikale des Bittermandelölgrüns, des Parafuchsins u. a. nicht oder nur wenig tiefer farbig sind als Triphenylmethyl selbst. Wäre Triphenylmethyl ein Chromogen, so müßte die Einführung von Auxochromen (NH_2 , $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) farbvertiefend wirken.

Vergleicht man jedoch das Verhalten des Triphenylmethyls mit demjenigen anderer bekannter Chromogene, z. B. Chalkon, Dibenzalacetone, so findet man, daß auch bei diesen die Einführung von Auxochromen keineswegs eine sehr stark bathochrome Wirkung hat. Diese zeigt sich erst mit negativen Molekülen oder Radikalen, also bei den Halochromieerscheinungen. Triphenylmethyl, Chalkon, Dibenzalacetone (die Beispiele ließen sich noch vermehren) dürfen also ihres Verhaltens wegen durchaus miteinander verglichen werden, ob man sie, da die Einführung von Auxochromen nur von schwacher Wirkung ist, für Chromogene halten will, oder nicht, ist eine Frage, die für die Beurteilung der Chromogene der Farbsalze ohne Bedeutung ist.

Denn weder Triphenylmethyl, noch Fuchson bzw. Fuchsonimin liefern bei der Einführung von Auxochromen Farbstoffe, und zwar weil die Triphenylmethanfarbstoffe weder Radikale, noch Chinone, sondern Salze sind. Als Chromogene von Farbsalzen können daher nur Salze in Betracht kommen.

Triphenylchlormethan.

Da die Triphenylmethanfarbstoffe Salze sind, müssen ihre Chromogene ebenfalls Salze sein. Wir ermitteln dieselben am besten, indem wir einem Farbsalz, z. B. dem Parafuchsin, die Auxochrome nehmen,



dann bleibt nach der alten Vorstellung Triphenylchlormethan übrig. Dieses kann aber als Farbstoffchromogen deshalb nicht in Betracht kommen, weil eben die Salznatur fehlt. Zwar zeigt es in Pyridin und flüssigem Schwefeldioxyd Leitfähigkeit. Damit ist jedoch nur erwiesen, daß es in diesen Lösungsmitteln als Salz vorliegt, unter Umständen also in den salzartigen Zustand überzugehen befähigt ist. Dagegen löst es

sich in Äther, Benzol, Ligroin leicht und glatt auf, was immer ein wesentliches Moment gegen das Vorliegen eines Salzes bedeutet und zeigt in solchen Lösungsmitteln das Molekulargewicht des ganzen undissoziierten Moleküls. Es tritt also hier durchaus dem Triphenyl-carbinol und -methan an die Seite, sein Chlor ist ebenso gebunden wie das Hydroxyl in jenem, der Wasserstoff in diesem, d. h. nicht ionoid.

Die farbigen Salze des Triphenylcarbinols.

Aus der farbigen Lösung der Triarylcarbinole in konzentrierter Schwefelsäure ließen sich bekanntlich ebenfalls farbige Sulfate erhalten. Das farblose Triphenylchlormethan liefert mit negativen Molekülen (Metallchloriden usw.) zahlreiche Doppelsalze, deren Salznatur unbestritten ist. Alle diese Salze sind farbig, so daß Triarylcarbinole durchweg farbige Verbindungen mit Säuren liefern, mit Ausnahme der Halogenide, die farblos sind. Da den farbigen Verbindungen Salzcharakter zukommt, der den farblosen abgeht, scheinen Salznatur und Farbigkeit sich gegenseitig zu bedingen.

Diese farbigen Salze des Triphenylcarbinols werden nun als die eigentlichen Chromogene der Triphenylmethanfarbstoffe angesehen. Einer kritischen Untersuchung halten jedoch auch sie nicht stand. Um dies zu erkennen, müssen wir ihre Zusammensetzung mit derjenigen der Farbsalze vergleichen.

Die farbigen Salze des Triphenylcarbinols sind saure Salze oder Doppelsalze.

Überblicken wir die farbigen Salztypen, welche Triarylcarbinole liefern, so treten uns zwei Gruppen entgegen: 1. Die sauren Salze. Zu diesen gehören nicht allein die sauren Sulfate, die sich aus der Lösung der Carbinole in konzentrierter Schwefelsäure in manchen Fällen auch in fester Form abscheiden lassen und die Zusammensetzung $R_3C \cdot SO_4H + H_2SO_4$ aufweisen¹⁾ (ein neutrales Sulfat ist unbekannt), sondern auch die farbigen sauren halogenwasserstoffsäuren Salze, deren Bildung wir leicht an dem Auftreten von Farbe beobachten können, wenn wir in eine ätherische Lösung von Triarylchlor-

¹⁾ P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“ 1922, S. 135.

methan Chlorwasserstoff einleiten, und von denen einige sogar isoliert wurden.¹⁾

2. Die Doppelsalze, die wir in farbiger Art erhalten, wenn wir Triarylchlormethan mit Metallhalogeniden versetzen. Zu diesen gehören auch die Perchlorate, die in der Farbe häufig mit den sauren Salzen übereinstimmen.²⁾

Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß die farbigen Salze des Triphenylcarbinols vorwiegend saure Salze sind, auf der anderen Seite sind aber die eigentlichen Farbstoffsalze in den weitaus meisten Fällen einsäurige, neutrale Salze. Welche Konsequenz dies für die Frage des Chromogens hat, wird im nächsten Abschnitt erörtert.

Mehrsäurige Salze.

Um die Farbe zweier Lösungen miteinander vergleichen zu können, muß man sich nach Möglichkeit vergewissern, daß die gelösten farbigen Verbindungen ihrer Zusammensetzung nach vergleichbar sind. Die rote Lösung von Parafuchsin in ganz verdünnter Schwefelsäure und die gelbe von Triphenylcarbinol in konzentrierter Schwefelsäure (Lösung A) enthalten zwar beide farbige Salze, aber ihrer Zusammensetzung nach sind diese Salze gänzlich voneinander verschieden. Lösung A enthält sicher ein übersaures Salz. Um mit diesem ein analog zusammengesetztes höchstsaures Salz des Parafuchsin vergleichen zu können, müssen wir dieses nicht in verdünnter, in welcher nur ein einsäuriges Salz entsteht, sondern ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure auflösen. Lösung B. Beide Lösungen A und B zeigen nunmehr kaum einen Farbunterschied. Lösung B ist nur wenig tiefer farbig als A, trotzdem das in ihr vorhandene Salz drei³⁾ Aminogruppen aufweist.⁴⁾ Da es nun keinem Zweifel unterliegen kann, daß Lösung A das Chromogen von B enthält, so tritt uns hier dieselbe Erschei-

¹⁾ K. H. Meyer, Ber. 41, 2576 (1908).

²⁾ Straus, Ann. Chem. 374, 56 (1910); P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“ 1922, S. 142; Kehrman, Ber. 51, 470 (1918); W. Dilthey u. Böttler, Ber. 52, 2046 (1919); A. Hantzsch, Ber. 54, 2573 (1921) u. a.

³⁾ allerdings durch Salzbildung veränderte.

⁴⁾ Kehrman u. Sandoz, Ber. 51, 915 (1918).

nung entgegen, die wir beim Triphenylmethyl, Chalkon und Dibenzalaceton bemerkt haben: der Eintritt von Auxochromen ist nur von sehr geringem bathochromem Einfluß. Die Kehrmannsche Hilfshypothese, daß Salzbildung am Auxochrom dessen Wirkung aufhebe, erfaßt daher nur einen Teil des Problems, während sie für die anderen angeführten Beispiele keine Erklärung bietet.

Wenn nun die farbigen Salze des Triphenylcarbinols als übersaure Salze nur mit übersauren Salzen der Farbstoffe (die keine Farbsalze mehr sind) in Vergleich gestellt werden dürfen, erhebt sich die Frage nach dem Chromogen der eigentlichen Farbsalze von neuem. Diese sind in der weitaus überwiegenden Mehrheit einsäurige Salze mit einfachem Anion. Parafuchsin ist z. B. das Salz einer starken, aber einsäurigen Base. Wollen wir das Chromogen eines solchen Salzes ermitteln, müssen wir die Auxochrome entfernen, ohne aber im übrigen an dem ionoiden Aufbau etwas zu ändern. Wenn wir uns der Wernerschen Schreibweise¹⁾ für Salze bedienen (IX), kommen wir alsdann zu einem Triphenylmethylchlorid (X),



welches sich von dem bekannten Triphenylchlormethan nicht allein durch seine Salznatur, sondern, da mit dieser, wie wir gesehen haben, stets das Auftreten von Farbe verbunden ist, auch durch seine Farbe unterscheiden muß. Nach den Erfahrungen, die auf dem Gebiete der Pyryliumsalze vorliegen, muß die Farbe gegenüber der gelben der sauren Salze nach rot-violett hin vertieft sein. — Neben den farblosen, nicht ionoiden Triarychlormethanen müssen violett-rote Isomere mit salzartigen Eigenschaften bestehen.

Die Existenz farbiger Isomere der Triarylhalogenmethane ist schon von Baeyer, Gomberg, Hantzsch, Kehrman und anderen Forschern vermutet worden. In klarer Weise hat z. B. Kehrman²⁾ die Frage aufgeworfen, ob nicht Triphenylmethylchlorid (Salzform) das Chromogen der Triphenyl-

¹⁾ Diese erkennt auch Madelung, Ann. Chem. 427, 35 (1921), als die passendste. Man beachte ferner die während der Korrektur erscheinende Arbeit von K. Brand, dies. Journ. [2] 109, 1 (1925).

²⁾ Ber. 51, 468 (1918).

methanfarbstoffe vorstelle, indem er die Existenzmöglichkeit von zwei isomeren Formen des Triphenylmethylchlorids einer esterartigen, farblosen und einer farbigen mit Salzcharakter voraussetzt. Auch Hugo Kauffmann bedient sich in seinem Buche¹⁾ der Wernerschen Schreibweise für die Farbsalze und erklärt Triphenylmethylchlorid für das Chromogen der Triphenylmethanfarbstoffe. Endlich hat A. Hantzsch²⁾ die Carboniumsalzformel hauptsächlich mit optischen Belegen begründet. Allerdings ist nirgends zum Ausdruck gekommen, daß sich die sauren und neutralen Salze der Triarylcabinole in der Farbe unterscheiden könnten.

Damit hat sich meine Anregung³⁾, welcher diejenige von Fierz und Köchlin⁴⁾ vorausging, als nicht so unmöglich erwiesen, wie es manchen Fachgenossen anfangs der Fall zu sein schien. Ja, wir dürfen es heute als eine auch für die organische Chemie geltende Forderung bezeichnen, die Unterschiede nicht ionoider und ionoider Verbindungen auch formal zum Ausdruck zu bringen.

Farbige einsäurige Salze.

Sichtet man die sehr umfangreiche Literatur⁵⁾ nach diesen Gesichtspunkten, so fallen zunächst die sorgfältigen Beobachtungen auf, welche A. v. Baeyer⁶⁾ und K. H. Meyer⁷⁾ beim Triphenylchlormethan gemacht haben. Sie fanden, daß dieses sich in Phenol und einer ganzen Reihe von Abkömmlingen desselben mit intensiv brauner Farbe auflöst. Die Ursache dieser Farbe erklärt Baeyer in doppelter Weise. Erstens durch Übergang des Triphenylchlormethans in den salzartigen, gelben Zustand, in welchem es sich in den Doppelsalzen befindet und zweitens durch Anlagerung von Phenol an dieses

¹⁾ „Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution“, Stuttgart (1920); auf die dort angegebene Literatur sei aufmerksam gemacht.

²⁾ Ber. 54, 2573 (1921). Auf diese und die folgenden Abhandlungen sei hingewiesen.

³⁾ Ber. 53, 261 (1920).

⁴⁾ Helv. chim. Acta 1, 211 (1918).

⁵⁾ Es ist mir natürlich unmöglich, das ganze Schrifttum hier zu berücksichtigen. Auf die in den angezogenen Literaturstellen aufgeführten Belege sei deshalb hier ausdrücklich verwiesen.

⁶⁾ Ber. 42, 2624 (1909).

⁷⁾ Ber. 42, 1151 (1909).

Salz in chinhydronartiger Weise. Gelänge nun der Nachweis, daß analoge Farberscheinungen auch in anderen Lösungsmitteln auftreten, dann wäre jene Erklärung nicht mehr stichhaltig.¹⁾

Für eine nähere Untersuchung in diesem Sinne ist nun aber gerade das Triphenylchlormethan recht wenig geeignet. Abgesehen von seiner erhöhten Reaktionsfähigkeit, die sich nach verschiedenen Richtungen äußert, ist auch das mit Phenolen erzeugte Braun als Farbe zu wenig definiert. Auch die bekannte Tatsache, daß Triphenylcarbinol beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst braunrot wird und dann erst in gelbe Lösung geht, kann schwierig in obigem Sinne verwertet werden, da die Beweisführung, daß es sich hierbei primär um die Bildung eines neutralen Salzes handelt, nicht leicht sein dürfte. Man ist daher genötigt, nach anderen Triarylmethylderivaten Umschau zu halten, die eindeutiger Färbungen aufweisen. Als solche fallen zunächst die den Anisylrest enthaltenden Carbinole auf. Dann zeigte sich der Naphthalinkern nützlich und schließlich erwies sich auch die Einführung des Biphenylrestes als vorteilhaft, worauf zuerst Schlenk aufmerksam gemacht hat.

Die Einführung von Methoxygruppen in das Triphenylcarbinol hat, wie Baeyer und Villiger²⁾ gezeigt haben, eine die Basizität des Gesamtkomplexes verstärkende Wirkung und führt nach Kauffmann³⁾ im Hexamethoxytriphenylcarbinol zu einer Verbindung, welche mit wäßriger Essigsäure (Lösung C) ein Salz bildet, denn die Lösung des Carbinols in Eisessig behält beim Zusatz von Wasser ihre rotviolette Farbe bei. Das Monomethoxytriphenylcarbinol andererseits löst sich zwar auch in Eisessig auf, aber keineswegs mit Farbe, bildet also auch kein Salz. Rote Farbe und damit Salzbildung tritt jedoch sofort auf, wenn wir dieser Eisessiglösung etwas konzentrierte Schwefelsäure zusetzen (Lösung D). Die schwache Essigsäure bildet kein Salz, die starke Schwefelsäure tut dies wohl.

Die Beziehungen von Salzbildung und Farbaufreten gehen aus diesen beiden Beispielen klar hervor, was aber unklar

¹⁾ A. Hantzsch, Ber. 54, 2613 (1921).

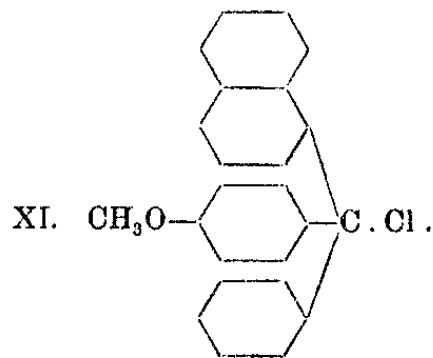
²⁾ Ber. 35, 1189, 3013 (1902).

³⁾ Ber. 45, 784 (1912).

bleibt, ist die Zusammensetzung der in der Lösung befindlichen Salze. Wir wissen nicht, wieviel Moleküle Essigsäure in Lösung C und wieviel Mole Schwefelsäure in D an der Salzbildung beteiligt sind. Daß es in konzentrierter Schwefelsäure mehr Moleküle sind als in verdünnter, ist zwar wahrscheinlich, aber, wie die Erfahrung lehrt, nicht sicher, denn auch in konzentrierter Schwefelsäure können einsäurige, neutrale Salze bestehen. Die vorliegenden beiden Lösungen enthalten, ihrer Farbe nach zu schließen, wahrscheinlich einsäurige Salze, aber bewiesen und beweisbar ist dies nicht.¹⁾

Wir mußten also nach einem Triarylmethylsalz von bestimmtem Säuregehalt Umschau halten. Ein solches fand sich in dem

Phenyl-(p-anisyl)-(α-naphthyl)-chlormethan,



Dieses ist farblos, löst sich auch in Ligroin, Benzol, Äther ohne Farbe und zeigt in diesen Lösungsmitteln das normale Molekulargewicht, liegt also bestimmt nicht als Salz vor. Bringt man es jedoch mit Eisessig (oder Acetanhydrid) in Berührung, so tritt sofort eine tiefrote Lösung auf (Lösung E). Die Farbe dieser roten Lösung hätte ihren Grund in irgendeiner tiefergreifenden Zersetzung haben können; daß dies nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daß sie durch Zugabe von Äther oder Benzol augenblicklich verschwindet, nach Verdunsten der Zusätze jedoch wieder erscheint. Damit bleibt für die rote Farbe

¹⁾ Auch das Tri-o-anisylchlormethan von Baeyer und Villiger wäre vielleicht zur Untersuchung geeignet, denn es löst sich in Phenol tiefblau, ebenso wie in konzentrierter Schwefelsäure, existiert also vermutlich in beiden Lösungen als neutrales Salz. Da jedoch das ihm zugehörige Carbinol in heißem Eisessig sich ebenfalls violett löst, ist dieser Schluß unsicher.

von E nur eine Erklärung, nämlich die der Salzbildung übrig. Da wir nun die Zusammensetzung des für die Salzbildung in Betracht kommenden Stoffes kennen, ist es leicht, die Natur des in der Lösung vorliegenden Salzes zu ermitteln, wenn sich nachweisen läßt, daß das Lösungsmittel — Eisessig — nicht an der Salzbildung beteiligt ist. Dies geht nun eindeutig daraus hervor, daß das dem Chlorid entsprechende Phenyl-anisyl-naphthyl-carbinol mit Eisessig keine Farbe gibt, also zur Salzbildung nicht basisch genug ist. Damit übereinstimmend wird Lösung E durch Zusatz von Alkaliacetat (in Eisessiglösung) augenblicklich entfärbt (die so entfärbte Lösung wird mit Chlorwasserstoff wieder rot). Hieraus geht klar hervor, daß das in Lösung E vorhandene Salz kein essigsaures, sondern nur ein salzsaures Salz sein kann. Da kein Überschuß an HCl vorhanden ist — verwandt wurde absoluter Eisessig, so daß keine Möglichkeit für durch Hydrolyse gebildeten freien Chlorwasserstoff gegeben war, auch sind die Erscheinungen in sicher wasserfreiem Acetanhydrid ganz die gleichen —, muß Lösung E also ein neutrales Salz enthalten, ihre rote Farbe also durch letzteres verursacht sein. Dieses einsäurige, neutrale Salz kann nur das Phenyl-anisyl-naphthyl-methyliumchlorid sein, ein Isomeres des farblosen Phenyl-anisyl-naphthyl-chlormethans, aus welchem es durch Funktionswechsel des Chloratoms dadurch entsteht, daß dieses aus dem nichtionoiden in den ionoiden Zustand übergeht. Daß dieser Funktionswechsel in Eisessig vor sich geht, nicht aber in Benzol oder Äther, steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß Eisessig stärker dissozzierend wirkt als Benzol oder Äther. Daher kann es auch nicht wundernehmen, daß das rote Salz nicht zu fassen ist. Es ist eben nur in der Lösung existenzfähig und geht bei Fällungsversuchen in das farblose Isomere über. Aus tief dunkelroten Lösungen isoliert man immer nur das farblose Chlorhydrin.¹⁾ Die Rotfärbung des Chlormethans be-

¹⁾ Es wurde versucht, einen indirekten Salznachweis durch kryoskopische Bestimmung des Mol.-Gewichts in Eisessig zu führen. Dabei wurde zwar das einfache, in Benzol beobachtete Mol.-Gewicht niemals erreicht, die gefundenen Werte hielten sich jedoch zumeist noch unter der für den Salzzustand theoretisch erforderlichen Hälfte und waren außerdem nicht konstant.

schränkt sich nicht auf Eisessig oder Acetanhydrid als Lösungsmittel, sondern tritt auch auf in kaltem sym. Tetrachloräthan, Ameisensäure, Phenol u. a. Die Lösungsmittel sind also höchstens indirekt an der Farbe beteiligt. Jedenfalls kann von chinhydronartiger Komplexbildung keine Rede sein. Das dem Chlorid entsprechende Bromid zeigt ganz analoge Eigenschaften, nur scheint das Brom leichter in den ionoiden Zustand überzugehen. Jodide wurden noch nicht untersucht.

Nun scheint es der Fall zu sein, daß die den Anisylrest enthaltenden Carbinole weniger zur Bildung saurer Salze neigen, oder wenn sie dieselben doch bilden, durch überschüssige Säure weniger in ihrer Farbe beeinflußt werden. Es geht dies daraus hervor, daß die Farbe ihrer Lösungen in konzentrierten Säuren nicht wesentlich von derjenigen in verdünnteren oder schwächeren Säuren abweicht. Dies ist auch bei dem vorliegenden Phenyl-anisyl-naphthyl-carbinol der Fall, denn dieses löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit derselben tiefroten Farbe wie sein Chlorid in Eisessig. Dadurch wurde es wünschenswert, nach einem Carbinol Umschau zu halten, welches in der Farbe verschiedene neutrale und saure Salze bildet.¹⁾

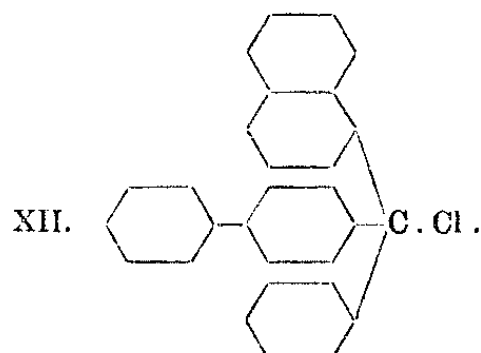
Das Diphenyl-(α -naphthyl)chlormethan zeigt nun zweifellos Eigenschaften, die in den Rahmen der oben mitgeteilten Beobachtungen hineinpassen. Bei ihm läßt sich jedoch gerade die Farbe der neutralen Salze schlecht beobachten, aus Gründen, die später angegeben sind, so daß wir das von Schlenk²⁾ und Schmidlin³⁾ fast gleichzeitig beschriebene Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlormethan bzw. sein Carbinol zur Untersuchung wählten.

¹⁾ Auch aus einem anderen Grunde war die Beseitigung der Methoxygruppen geboten. Da es nachgewiesen ist, daß diese Gruppe die Basizität erhöht, hat man für den Funktionswechsel des Halogens den basischen Sauerstoff verantwortlich gemacht, was in der bekannten Oxoniumformel zum Ausdruck kommt.

²⁾ Ann. Chem. 394, 178 (1912).

³⁾ Ber. 45, 3183 (1912).

Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlormethan (XII),



Von diesem Produkt erwähnt Schlenk, daß es mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv dunkelviolette Färbung, mit geschmolzenem Phenol tiefviolette Färbung gebe. Schmidlin gibt an, daß sich das zugehörige Carbinol in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter, in dicker Schicht fast schwarzer Farbe löse, die nach einer Stunde die Nuance erheblich verändere.

Wenn man das Chlormethan mit Eisessig übergießt, bemerkt man keinerlei Farbe, obwohl dasselbe, wenn auch nur sehr schwer, in Lösung geht. Erhitzt man jedoch, so tritt eine deutliche Blauviolettffärbung auf (Lösung F), die beim Abkühlen wieder verschwindet. Erneutes Erhitzen bringt sie wieder hervor, Abkühlen beseitigt sie wieder und dies kann häufiger wiederholt werden. Die Farberscheinung tritt nicht ein nach Zusatz von Alkaliacetat zum Eisessig, wie denn auch das zugehörige Carbinol mit Eisessig auch in der Siedehitze keinerlei Blaufärbung zeigt.

Nach dem zu E Gesagten ergibt sich aus diesem Versuch, 1. daß das Phenyl-biphenyl-naphthyl-chlormethan in heißem Eisessig dissoziiert und in den ionoiden Salzzustand übergeht, und 2. daß die auftretende blauviolette Farbe diejenige des neutralen Salzes ist und ohne andere Mitwirkung des Eisessigs als diejenige eines Lösungsmittels zustande kommt.

Die folgenden beiden Tabellen zeigen, daß die blauviolette Farbe des Chlorids in heißem Eisessig und in Phenol, sowie diejenige des Carbinols in konzentrierter Schwefelsäure und in Trichloressigsäure analog sind. Da die Farbe des Chlorids bestimmt diejenige eines neutralen Salzes ist, müssen auch die Färbungen in Phenol, Schwefelsäure und Trichloressigsäure

auf der Bildung neutraler Salze beruhen. Chinhydronartige Komplexbildung erscheint auch hier ausgeschlossen.

Farberscheinungen des Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-chlormethans in Eisessig und Phenol.

Eisessig (heiß)	Phenol + Eisessig (kalt)	Phenol (geschmolzen)
blauviolett	blauviolett	blauviolett
1. Band Max. ca. 595 $\mu\mu$ (schwach)	1. 595 $\mu\mu$	1. 620 $\mu\mu$
2. Band Max. ca. 495 $\mu\mu$ (stark)	2. 495 $\mu\mu$	2. 495 $\mu\mu$

Hieraus geht hervor, daß die blauviolette Farbe des Chlorids in heißem Eisessig derjenigen in mit Phenol versetztem Eisessig entspricht, das Phenol also an der Farbbildung unbeteiligt ist. Wenn ein Band in reinem Phenol nach Rot hin verschoben ist, so ist dies vermutlich auf eine stärkere Dissoziation, also quantitative Änderung zurückzuführen.¹⁾

Farberscheinungen des Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-carbinols in Schwefelsäure und Trichloressigsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure		Trichloressigsäure	
sofort	nach einiger Zeit	geschmolzen	mit Eisessig verdünnt
blauviolett	grünrot dichroitisch	blauviolett	blauviolett
1. 595 $\mu\mu$		1. 620 $\mu\mu$	1. 595 $\mu\mu$
2. 495 $\mu\mu$		2. 495 $\mu\mu$	2. 495 $\mu\mu$

Die blauviolette Farbe, die das Carbinol mit konzentrierter Schwefelsäure sofort liefert, entspricht also derjenigen mit Trichloressigsäure in Eisessigverdünnung, sowie derjenigen mit Phenol in kaltem und derjenigen des Chlorids in heißem Eisessig. Wie in schmelzendem Phenol ist auch in schmelzender Trichloressigsäure das eine Band nach Rot verschoben, ohne daß die Nuance der Farbe sich für das unbewaffnete Auge wesentlich vertieft.

¹⁾ Die angeführten Absorptionsmaxima sind lediglich zu Vergleichszwecken mit einem gewöhnlichen Handspektroskop ermittelt.

Verhalten des Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-carbinols
gegen konzentrierte Schwefelsäure verschiedener
Stärke.

50 prozent. Schwefelsäure löst blau- violett	}	(nur langsam und unvollständig).
70 prozent. Schwefelsäure löst blau- violett	}	die Farbe ist nach 12 Stunden un- verändert und bleibt noch tagelang.
Schwefelsäure-Monohydrat löst blauviolett	}	die Farbe ändert sich in 1½ Stdn. nach grünrotem Dichroismus.
Konzentrierte Schwefelsäure mit 15 % SO ₃ löst blauviolett	}	die Farbe ist nach 30 Minuten grünrot
Konzentrierte Schwefelsäure mit 60 % SO ₃ löst sofort rot	}	(wie mit Schwefelsäure u. Salpeter unter Oxydation und Sulfurierung).

Gießt man die violette Lösung in Wasser, so fällt das Carbinol farblos aus. Dasselbe ist der Fall beim Eingießen der grünroten Lösung in viel Wasser, hierbei bemerkt man eine bald verschwindende Blauviolett-färbung, welche bestehen bleibt, wenn die Konzentration der Schwefelsäure in Wasser größer geworden ist. Es kann also das grünrote Sulfat wieder in das blauviolette verwandelt werden. Läßt man die grünrote Lösung einen Tag stehen und gießt dann in Wasser, so sind die Erscheinungen die gleichen. Es zeigt sich jedoch, daß ein kleiner Teil des Carbinols, jedenfalls infolge von Sulfurierung, in Wasser gelöst bleibt. Die wäßrige Lösung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt eine braunrote Färbung. Läßt man dementsprechend die grünrote Lösung längere Zeit stehen, so ändert sich die Farbe in Rotbraun, beim Eingießen in Wasser fällt alsdann nichts mehr aus, woraus auf vollständige Sulfurierung geschlossen werden muß.

Die Nuancenänderung, welche Schmidlin beobachtet hat, beruht also zunächst auf der Bildung eines sauren Salzes, denn jener ausgeprägte Dichroismus — durchfallend rot, auffallend grün — ist den Lösungen aller den α -Naphthylrest enthaltenden Triarylcarbinole in konzentrierter Schwefelsäure eigentümlich.

Daß die blauviolette Farbe, welche das Chlormethan beim Erhitzen in heißem Eisessig liefert, bestimmt nicht auf der Bildung eines sauren Salzes beruht, geht einwandfrei daraus hervor, daß Einleiten von HCl in die farblose, kalte Eisessig-

lösung zunächst keine Farbe erzeugt; erst wenn ein großer Überschuß an HCl vorhanden ist, tritt blauviolette Farbe auf, die derjenigen des neutralen Salzes entspricht (schwaches Band bei Max. 595, starkes bei 495 μ). Erst durch hochkonzentrierten Eisessig–Chlorwasserstoff wird also in der Kälte die Ionisation eingeleitet. Wir dürfen annehmen, daß dies unter Bildung eines negativen Komplexes Cl, HCl vor sich geht, ebenso wie mit Zinntetrachlorid zunächst ein blauvioletttes Doppelsalz entsteht. Durch den Überschuß an Säure findet also zunächst keine Beeinflussung des positiven Ions statt, erst nach einigem Stehen, wenn an Stelle der blauvioletten tiefen Farbe ein grünlicher Ton getreten ist, hat dies vermutlich stattgefunden. Die experimentelle Beobachtung wird hier durch Nebenherlaufen der Zersetzungserscheinungen behindert.

Obwohl nicht der geringste Zweifel darüber besteht, daß die violette Farbe auf Salzbildung, und zwar zunächst der neutralen Salze beruht, haben wir das dem Chlorid zugrunde liegende Carbinol der Einwirkung einer ganzen Reihe von Säuren unterworfen und die dabei auftretenden Farberscheinungen notiert (vgl. Tabelle S. 288).

Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, daß die auftretende Farbe stets blauviolett ist, und daß sie eine Funktion der Säurestärke darstellt, denn sie tritt nur mit den stärkeren Säuren bereits in der Kälte, mit schwächeren erst beim Erwärmen, mit ganz schwachen überhaupt nicht ein. Mit Essigsäure z. B. zeigt das Carbinol auch beim Kochen keinerlei Farberscheinung. Monochloressigsäure erzeugt in der Kälte keine Farbe, beim Erwärmen tritt sie jedoch mit aller Intensität ein, um beim Abkühlen wieder zurückzugehen. Trichloressigsäure hingegen färbt schon bei gewöhnlicher Temperatur intensiv. Die Farbe geht beim Abkühlen stark zurück, verschwindet aber nicht vollständig. Farbwechsel in grünrotem Dichroismus zeigt sich in Trichloressigsäure nicht.

Das dem Chlorid entsprechende Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan erweist sich als bedeutend leichter dissoziierbar, denn es liefert bereits in kaltem Essigsäureanhydrid intensiv blauviolette Farbe.

Wie die Salzbildung mit organischen Säuren verläuft, ob unter Wasseraustritt und Bildung eines im dissoziierten Zu-

Übersicht der Farberscheinungen, welche Phenyl-
biphenyl- α -naphthylcarbinol mit Säuren verschiedener
Stärke zeigt.

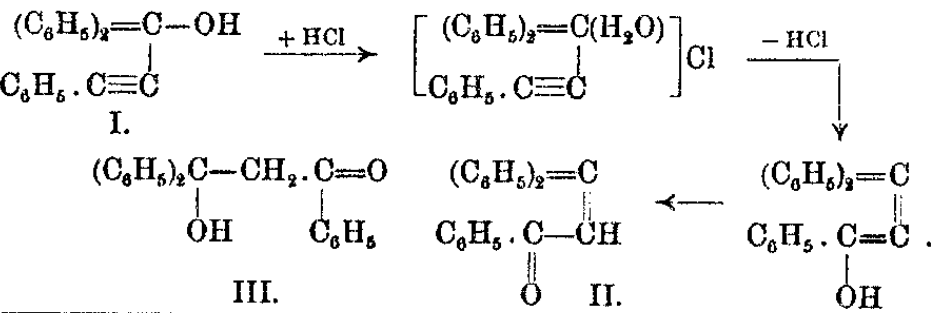
Eintretende Blauviolett-färbung ist mit +, Indifferenz mit - bezeichnet.

	Konstante ¹⁾	Kälte	Wärme ²⁾
Trichloressigsäure . . .	(121) 0,3	+	+
Monochloressigsäure . .	0,155	-	+
Salicylsäure	0,102	-	+
Ameisensäure	0,0214	- ³⁾	+ ³⁾
Glykolsäure	0,0152	-	+
Mandelsäure	0,0117	-	+ ⁴⁾
Bernsteinsäure	0,00665	-	+ ⁵⁾
Benzoesäure	0,006	-	-
Phenyllessigsäure . . .	0,00556	-	-
Zimtsäure	0,00355	-	-
Essigsäure	0,0018	-	-

Negativ sind ferner: Buttersäure, Isobuttersäure, Propionsäure, während β -Chlorpropionsäure in der Hitze violett, in der Kälte farblos löst.

stande farbigen, im undissoziierten farblosen Esters, oder unter
Aquosalzbildung — diese Frage konnte noch nicht experi-
mentell untersucht werden.

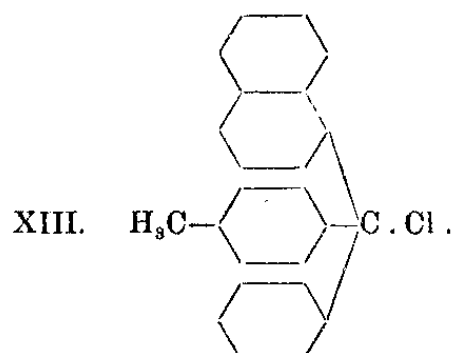
Durch Aquosalzbildung und nachherige Hydrolyse läßt sich bei-
spielsweise der sonst unverständliche Übergang des Nefschen [Phenyl-
äthynyl]-diphenylcarbinols (I) in Phenylchalkon (II) erklären ⁶⁾:



¹⁾ W. Ostwald, Z. phys. Chem. 3, 170 (1889).
²⁾ Die Farbe tritt bei verschiedenen Säuren bei verschiedenen hohen
Temperaturen ein und verschwindet bei zu hohem Erhitzen leicht infolge
von Zersetzung des Carbinols.
³⁾ Geht in der Kälte nicht mehr ganz zurück.
⁴⁾ Beim Schmelzpunkt der Säure.
⁵⁾ Beim Schmelzpunkt der Säure vorübergehend.
⁶⁾ K. H. Meyer u. K. Schuster, Ber. 55, 819 (1922).

Eine Rückwanderung des Hydroxyls an das mit zwei Phenylresten verknüpfte C-Atom ist unwahrscheinlich, da eine Wasseraddition an Phenylehalkon (II) unter Bildung des β -Oxy- β -phenylpropioiphenons (III) bisher nicht beobachtet worden ist.¹⁾

Phenyl-tolyl-naphthyl-chlormethan,



Die erwünschte Beseitigung des Sauerstoffs im Phenyl-anisyl-naphthyl-chlormethan erreicht man auch durch Herstellung des Phenyl-p-tolyl- α -naphthyl-chlormethans. Diese Verbindung ist farblos, löst sich auch farblos in Benzol, Äther usw. Leitet man in ihre ätherische Lösung Chlorwasserstoff ein, so tritt jener bekannte grünrote Dichroismus auf, den das Chlorid bzw. sein Carbinol mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls zeigen — die Farbe der sauren Salze. Im Gegensatz zur entsprechenden Anisylverbindung zeigt die Lösung in kaltem Eisessig keinerlei Farberscheinung und auch in der Hitze bot der auftretende grünlichgelbe Farbton, der in der Kälte zurückgeht, zwar einen gewissen Anhaltspunkt, aber keinen genügend deutlichen Beweis für die Salzbildung. Wir sahen uns daher nach anderen Lösungsmitteln um und fanden bei folgenden in der Kälte farblose Lösung, in der Hitze permanganatartige Violettfärbung, die in der Kälte wieder verschwand: Sym. Tetrachloräthan, Acetanhydrid, Naphthalin, Malonester, Chlor- und Brombenzol, Nitrobenzol.

Besonders schön und anhaltend kann der Farbwechsel in

¹⁾ Vorländer, Ber. 50, 1136 (1923); W. Dilthey u. Last, Ber. 37, 2641, 3775 (1904) und dies. Journ. [2] 94, 49 (1916). Das von K. H. Meyer und Schuster vergebens gesuchte, durch Phenylreste vollständig substituierte Styrylcarbinol liegt vielleicht in dem l. c. beschriebenen Einwirkungsprodukt von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylmalonester vor, welches sich in konz. Schwefelsäure bordeauxrot löst.

Chlorbenzol beobachtet werden. Während in den übrigen genannten Lösungsmitteln die Erscheinung mehr oder weniger scharf ist und rascher abnimmt, kann in Chlorbenzol das Auftreten von Violett in der Hitze und das Verschwinden der Farbe beim Abkühlen dutzende Male wiederholt werden, ohne an Intensität wesentlich einzubüßen. Unendlich oft allerdings kann das Experiment nicht wiederholt werden. Schon sehr bald nach Beginn des Versuches bemerkt man, daß die anfangs vorhandene, für das Auge totale Farblosigkeit in der Kälte nicht mehr erreicht wird, sondern einem von Versuch zu Versuch intensiver werdenden Gelb Platz macht. Wenn nach längerem Kochen dieses Gelb nicht mehr in Violett übergeht, sondern auch in der Hitze bleibt, dann ist die angewandte Substanzmenge erschöpft und keinerlei Chlorid mehr in der Lösung vorhanden.

Es ist leicht festzustellen, daß diese Erschöpfung mit bedingt ist durch Abgabe von Chlorwasserstoff, der beim Kochen in Chlorbenzol entweicht. Daß das Chlorbenzol selbst mit der Farberscheinung nichts zu tun hat, geht wohl zur Genüge daraus hervor, daß eine ganze Reihe anderer Lösungsmittel, wie oben erwähnt, die Erscheinung auch zeigen. Wenn aber der Vorgang in Chlorbenzol so sehr deutlich ist, so braucht dies nicht zu dem Schluß zu führen, daß dieses Lösungsmittel allen anderen an dissoziierender Kraft überlegen sei, es scheint vielmehr der salzartige Zustand in Eisessig, Acetanhydrid usw. einer schnelleren Veränderung anheimzufallen, als in dem weitgehend indifferenten Chlorbenzol. An diesem Beispiel sei besonders darauf verwiesen, daß die Herausdrängung des Halogens in die ioniode Sphäre durch Temperaturerhöhung begünstigt wird.

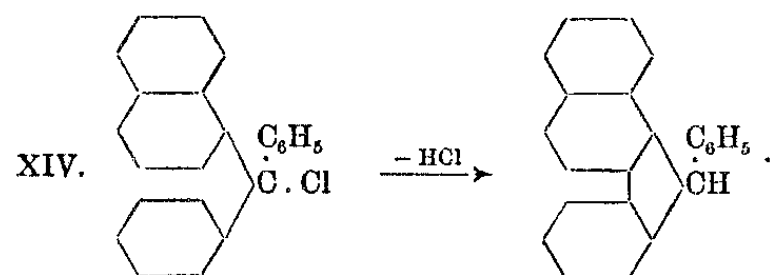
Die Siedetemperatur des Chlorbenzols (132°) scheint hierfür ein Optimum darzustellen, bei welchem der salzartige Zustand noch relativ stabil ist. Es ist klar, daß ein Halogen in der zweiten Sphäre reaktionsfähiger sein muß als ein direkt gebundenes, und daß diese Reaktionsfähigkeit durch Temperaturerhöhung gesteigert werden muß. So erklärt es sich, weshalb bei höherem Erhitzen (in Naphthalin z. B.) die Erscheinung undeutlicher wird.

Um es nun wahrscheinlich zu machen, daß das Auftreten

von Farbe in der Hitze wirklich nur auf einem Funktionswechsel des Halogens beruhen kann, ist alles auszuschließen, was diesen Schluß beeinträchtigen könnte. Folgende Fragen waren daher zu beantworten.

1. Ist die in der Hitze auftretende HCl-Abspaltung und die Chrysofluorenbildung für die Farberscheinung hindernd oder fördernd?

Wie aus dieser Arbeit hervorgeht, ist das Erhitzen mancher Triarylchlormethane von Halogenwasserstoffentwicklung begleitet. Eine von uns versuchte Molekulargewichtsbestimmung des Diphenylnaphthylchlormethans in siedendem Chlorbenzol scheiterte daran, daß sich der Apparat alsbald mit HCl-Dämpfen füllte. Die Aufarbeitung der Chlorbenzollösung nach beendeter HCl-Entwicklung förderte nun ein chlorfreies, farbloses Produkt zutage, welches sich als identisch erwies mit dem von F. Ullmann und A. Mourawiew¹⁾ aus dem entsprechenden Carbinol durch Erhitzen mit Anilin erhaltenen Phenylchrysofluoren, also nach folgendem Schema, entstanden war:



Dadurch wurde nun sofort klar, weshalb dieses Chlorid, sowie manches andere, die gewünschte Farberscheinung nicht oder nur undeutlich zeigen konnte, denn einmal bedeutet diese Reaktion eine Zerstörung des Ausgangsmaterials und zweitens muß, wenn ein gewisser Überschuß an Chlorwasserstoff in der Lösung vorhanden ist, die Farbe des sauren Salzes entstehen. Es erschien also doch notwendig, den direkten Nachweis zu führen, daß das Auftreten jener tiefen Farbe (die als diejenige des einsäurigen Salzes betrachtet wird) nichts mit der Chlorwasserstoffabspaltung zu tun hat.²⁾ Dies gelang dadurch, daß

¹⁾ Ber. 38, 2213 (1905).

²⁾ Vgl. den experimentellen Teil.

wir die Geschwindigkeit der HX-Abspaltung messend verfolgten und dabei feststellten, daß dieselbe im umgekehrten Verhältnis zur Farberscheinung steht. Je intensiver und haltbarer die Farbe auftritt, desto geringer ist die Quantität des beim Erhitzen abgespaltenen Halogenwasserstoffs, desto geringer auch die Ausbeute an Fluorenderivat, welche der Menge abgespaltenen Halogenwasserstoffs proportional ist, wenn keine dehydrierenden Stoffe zugegen sind. Das dem obigen Chlorid entsprechende Bromid¹⁾ zeigte beim Erhitzen in Chlorbenzol länger anhaltende Farbe, nach 8 stündigem Kochen in Chlorbenzol hatte es jedoch erst 48% seines Bromwasserstoffs abgegeben, während das Chlorid schon nach 4 Stunden 70% HCl verloren hatte. Das Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan, welches schon in kaltem Eisessig intensiv dunkelrot ist, hatte nach 12 stündigem Kochen in Chlorbenzol erst 25% seiner Salzsäure abgegeben, während sein Bromid nach 10 $\frac{1}{2}$ Stunden überhaupt keine nachweisbare Menge Bromwasserstoff verloren hatte. Bromide zeigen demnach den Chloriden gegenüber geringere Tendenz zur Halogenwasserstoffabspaltung, aber größere zum Übergang in den Salzzustand.

Aus dem Gesagten geht einwandfrei hervor, daß die Halogenwasserstoffabspaltung, die zur Fluorenbildung führt, ein innerhalb des undissoziierten Moleküls verlaufender Prozeß und nicht von vorhergehender Ionisation abhängig ist.

2. Steht die im Phenyl-tolyl-naphthyl-chlormethan vorhandene Asymmetrie des Moleküls mit dem Farbauftreten in Beziehung?

Diese Frage erledigt sich dadurch, daß das von uns dargestellte Ditolynaphthylchlormethan die Erscheinungen in Chlorbenzol auch zeigt.

3. Wie weit lassen sich die vorhandenen aromatischen Kerne durch andere ersetzen?

Da das nach Gomberg²⁾ dargestellte Tritolylchlormethan sich in heißem Chlorbenzol schmutzig violett färbt und beim

¹⁾ Daß Bromide leichter elektrolytisch dissoziieren als Chloride zeigten Gomberg, Ber. 35, 2405 (1902); Walden, Z. phys. Chem. 43, 454 (1903); Straus u. Dützmann, dies. Journ. [2] 103, 4 (1922) u. a.

²⁾ Ber. 37, 1627 (1904).

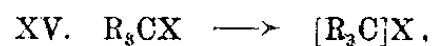
Abkühlen wieder farblos wird, also, wenn auch weniger schön und anhaltend, so doch deutlich analoge Eigenschaften aufweist, so ist erwiesen, daß weder der Naphthalinkern, noch auch der Biphenylrest, den wir im Toly-biphenyl-naphthylchlormethan einföhrten, für das Farbigwerden notwendig sind, wenn sie auch die Beobachtung sehr erleichtern. Nur der Tolyrest hat sich bisher nicht ersetzen lassen, doch ist es unwahrscheinlich, daß er zum Zustandekommen der Farbe notwendig ist, denn das Phenyl-(2,5-dimethylphenyl)-naphthylchlormethan, welches allerdings keine CH_3 -Gruppe in p-Stellung hat, zeigt keine Dunkelfärbung in heißem Chlorbenzol. Die Frage, ob ein p-ständiges Methyl mit der Farbe zusammenhängt, ist aber noch offen.

Hiermit glaube ich gezeigt zu haben, daß die farblosen Triarylhalogenmethane in farbige Isomere übergehen können, ohne daß bei diesem Farbwechsel die Bildung negativer Komplexe angenommen werden kann. Die Komplexbildung erscheint daher nicht mehr als eine notwendige Forderung, sondern lediglich als ein Hilfsmittel zum Übergang in den salzartigen und damit farbigen Zustand. Die auf diese Weise entstehende, je nach Art der vorhandenen aromatischen Reste von Rotorange bis Violettblau sich erstreckende Farbe der einsäurigen Salze ist manchmal nicht oder nur unwesentlich von derjenigen der sauren Salze und der Doppelsalze verschieden, und zwar anscheinend um so häufiger, je basischer das salzbildende Carbinol ist. In manchen Fällen unterscheidet sie sich jedoch von derjenigen der sauren Salze, und zwar dann stets vertieft.

Diese tieffarbigen, einsäurigen Salze nun betrachte ich als die eigentlichen Chromogene der Triphenylmethanfarbstoffsalze. Sie sind zugleich die Ursache der den letzteren eigentümlichen tiefen Farbtöne, die bisher der als ganz bedeutend angenommenen Wirkung der Auxochrome zugeschrieben wurden. Sie entstehen aus den farblosen, nichtionoiden Halogenmethanen durch Funktionswechsel des Halogens, welches darin besteht, daß dieses halogenhydrinartig gebundene Halogen in den ionoiden Zustand übergeht. Mit anderen Worten: das unipolare farblose Gebilde geht in ein tieffarbiges dipolares über.

Da man nicht bestimmen kann, wohin das Halogen wandert,

ist es am einfachsten, diesen Vorgang durch die Wernersche Formel zum Ausdruck zu bringen¹⁾:



Schon A. Baeyer²⁾ hat im Jahre 1905 erkannt, daß der Ionisierungsvorgang mit optischem Effekt vorhanden sei. Er hat die ioniode Bindung mit jenem Zickzackstrich zum Ausdruck gebracht, der sich, was die Art der Bindung betrifft, zwar erheblich von der Wernerschen Formel unterscheidet, indem er noch eine Verbindung zwischen dem Halogen und dem Zentral-C-Atom bestehen läßt; grundsätzlich wären aber die hier gegebenen Vorstellungen von den Baeyerschen nicht so sehr verschieden, hätte nicht A. Baeyer diese Zickzackbindung auch auf homöopolare Gebilde, wie Fuchsin, übertragen.

Da nun aber die Halogenatome, wenn sie aus dem nicht-ionoiden in den ionoiden Zustand übergehen, selbst nicht direkt an dem Auftreten der Farbe beteiligt sein können, so muß diese Farbe dem gleichzeitig entstehenden organischen Kation eigentümlich sein. Es müssen also die Triarylmethylumionen, zum Unterschied vom Triarylmethylradikal, die eigentlichen Chromogene der Triarylmethanfarbstoffsalze sein.

Man könnte hier den Einwand machen, daß dieses Triarylmethylumion in den sauren Salzen ebenso gut vorhanden sei, wie in den neutralen, die Vorstellung als nichts Neues enthalte. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit kann das freie Triarylcarboniumion jedoch nur in den tieffarbigen, einsäurigen Salzen vorhanden sein und muß in den mehrsäurigen, hellerfarbigen Salzen modifiziert sein. Wie diese Veränderung vonstatten geht, kann man sich ganz gut vorstellen, wenn man mit A. Werner³⁾ daran festhält, daß der Kohlenstoff die mit der Valenzzahl zusammenfallende Koordinationszahl „Vier“ besitzt und nur dann koordinativ abgesättigt ist, wenn diese Zahl

¹⁾ Die Kehrman-Gombergsche Chinocarboniumformel enthält kein ionoid gebundenes Halogen.

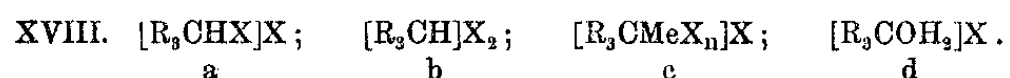
²⁾ Ber. 38, 569 (1905).

³⁾ Vgl. dagegen A. Hantzsch, Ber. 54, 2627 (1921); ferner W. Diltthey, Ber. 55, 1278 (1922); auf die hier wie dort angeführte Literatur sei ausdrücklich verwiesen.

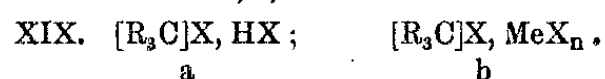
erreicht ist. Durch die Wanderung des Halogenatoms der Halogenmethane aus der ersten Koordinationszone in die zweite ionierte Zone wird nun eine Koordinationsstelle am Kohlenstoff frei, es entsteht eine Lücke, die man als die Ursache der Farbe betrachten kann. Eine Ausfüllung dieser Lücke durch Pyridin (XVI) oder Ammoniak (XVII) führt zur Farblosigkeit.



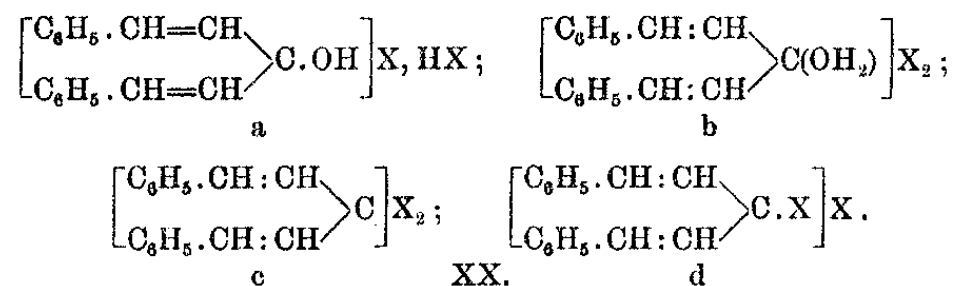
Durch Säuren oder Metallhalogenide wird die Absorption zwar oft entschieden nach Violett hin verschoben, bleibt aber häufig noch im sichtbaren Teil des Spektrums (XVIII).



Ein besonderes Studium verdient die Wirkung von Hydratwasser, die sehr oft, wie die von überschüssiger Säure, hypsochrom ist (Formel XVIII d).¹⁾



In solchen Fällen²⁾, in welchen überschüssige Säure oder Metallhalogenid keine optische oder bathochrome Wirkung hat, wird man den Addenden nach Formel XIX schreiben. Dies wird bei der Additionshalochromie der ungesättigten aromatischen Ketone zur Regel (XX).



Je nach ihrem Wassergehalt, je nachdem wir viel negative Reste³⁾ als Ionen abdissoziieren, wird man sich der Formeln XXb oder d bedienen; immer aber bleibt die Farbensache im wesent-

¹⁾ Vgl. z. B. das wasserhaltige und wasserfreie Perchlorat des Triphenylcarbinols von K. A. Hofmann u. Kermreuther, Ber. 42, 4861 (1909).

²⁾ Hierauf macht neuerdings Skraup aufmerksam, a. a. O.

³⁾ Fr. Straus u. Dützmann, dies. Journ. [2] 103, 1 (1921); A. Hantzsch, Ber. 55, 955 (1922).

lichen mit dem durch heteropolare Bindung koordinativ ungesättigten C-Atom verbunden. Auf die Möglichkeit der Herausbildung eines koordinativ zweifach ungesättigten C-Atoms sei nur kurz verwiesen.

Die Halochromie der Phenyläthynylcarbinole von K. Hess, W. Weltzien und Mitarbeitern¹⁾ beruht auf demselben Prinzip, wie diejenige des Isobutylalkohols, wenn sie sich bestätigt, und wenn Skraup und Freundlich²⁾ in manchen Halochromieerscheinungen eine Äthylenreaktion sehen, so ist dies in allen Fällen möglich, in denen sich durch Ionisierung ein koordinativ ungesättigtes heteropolares C-Atom bildet.³⁾

Gegenüber den Ausführungen von Lifschitz⁴⁾ sei 1. betont, daß es in erster Linie darauf ankommt, allen Salzen auch eine Salzformel zuzuweisen. Die Chinocarboniumformel käme auch dann nicht in Betracht, wenn es gelänge, farbige Chinolide zu erhalten, eben weil in ihr die Salznatur nicht zum Ausdruck gelangt. 2. Es unterliegt für Chemiker keinem Zweifel, daß die chemische Lücke des Carboniumsystems am Zentral-C-Atom zu suchen ist, denn dorthin geht das Hydroxyl bei der Hydrolyse, das H-Atom bei der Reduktion. Da damit in die Augen fallende Farberscheinungen plötzlich aufhören, ist in Übereinstimmung mit P. Pfeiffer angenommen, daß diese Lücke nicht allein chemische Reaktionsfähigkeit, sondern auch die Farbe vorwiegend bedingt, also Hauptchromophor ist. Die Annahme, daß am Zentral-C-Atom Aufnahmefähigkeit für Säuremoleküle vorhanden ist, liegt ja auch der Kernmannschen Chinocarboniumformel der sauren Salze zugrunde.⁵⁾

Die Übertragung dieser Vorstellungen auf die Diphenylmethanfarbstoffe bzw. auf die Halochromie ihrer Carbinole (XXI) erläutert die vielfach befremdende Tatsache, daß die Farbtiefe

¹⁾ Ann. Chem. 433, 247 (1923). Auf die hier verzeichnete Literatur sei ausdrücklich verwiesen.

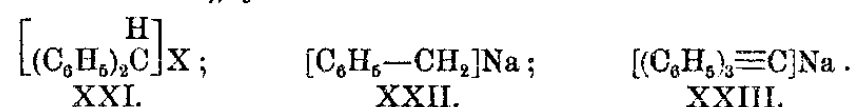
²⁾ Ann. Chem. 431, 243 (1923). Auf die hier verzeichnete Literatur sei ausdrücklich verwiesen.

³⁾ Unter homöopolaren und unipolaren Verbindungen seien solche verstanden, welche Molekülgitter, unter heteropolaren, dipolaren usw. solche, welche Ionengitter bilden. Vgl. auch Z. angew. Chem. 37, 313 (1924).

⁴⁾ Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas 43, No. 9/10 (1924).

⁵⁾ Ber. 51, 468 (1918); vgl. auch A. Hantzsch, Ber. 54, 2627 (1921).

dieser Reihe oft nicht hinter derjenigen der Triphenylmethanreihe zurücksteht¹⁾, ja sie mitunter noch übertrifft. Die koordi-



native Lücke ist hier zum mindesten nicht kleiner als in den Triarylcarboniumsalzen. Gegenüber dem Einwand, daß alsdann Benzylalkohol starke Halochromie zeigen müßte, sei wieder betont, daß letztere immer abhängig bleibt von der Fähigkeit zur Salzbildung. Im tieffarbigem Benzylnatrium (XXII) erkennen wir aber die Gültigkeit der oben angeführten Regel, wenn auch das Vorzeichen des Carboniumions negativ geworden ist.

Besonders klar und einleuchtend bei dem Schlenkschen Triphenylmethylnatrium (XXIII). Hier wirken zwei homöopolare Verbindungen, Triphenylmethyl und Alkalimetall, in ionogenem, d. i. ionenerzeugendem Sinne aufeinander ein und bilden ein heteropolares, ionoides Produkt unter erheblichem bathochromen Effekt, denn Triphenylmethyl ist gelb, die Natriumverbindung jedoch braunrot. Die Farbe des freien Triphenylcarboniumions wird man daher wohl als braunrot bezeichnen dürfen. Dasselbe liegt wahrscheinlich in den braunen Lösungen des Triphenylchlormethans im Phenol vor, während die gelben Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure ein modifiziertes Ion enthalten.²⁾

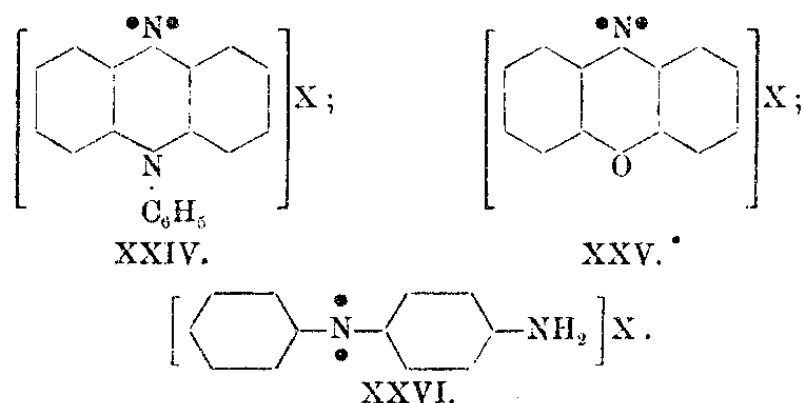
Schon anlässlich meiner ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand habe ich die Notwendigkeit der Übertragung der Salzformel auf die Farbstoffe der Azine, Oxazine, Thiazine usw. betont und es unterliegt heute — nach vier Jahren — gewiß keinem Zweifel mehr, daß wir z. B. ein Phenylphenazoniumsalz (XXIV) nach der Wernerschen Art formulieren müssen. Es fragt sich nur, ob auch das Auftreten der Farbe in analoger Weise durch koordinative Lücke³⁾ des Stickstoffs eine Erklärung finden kann. 1. Die Bildung eines Ammoniumions

¹⁾ Ein solches auffälliges Beispiel liegt auch vor in den Di- und Trichinolylmethanderivaten von G. Scheibe, Ber. 53, 2064 (1920) und 54, 786 (1921).

²⁾ Mit Halogenen wird Triphenylmethyl farblos, weil ein unipolarer, Tetramethyldiaminotriphenylmethyl hingegen farbig, weil ein dipolarer Körper entsteht.

³⁾ Die koordinativen Lücken sind durch dicke Punkte angezeigt.

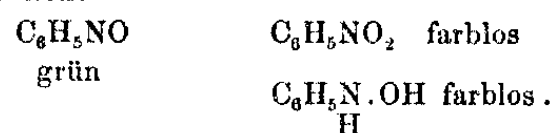
ist bekanntlich nicht von wesentlichem optischen Effekt begleitet, ja, es werden optische Wirkungen der NH_2 -Gruppe durch Ammoniumsalzbildung zurückgedrängt. Wir wollen dies einmal darauf zurückführen, daß durch die Salzbildung die koordinative Absättigung des N-Atoms (Stickstoff hat die Koordinationszahl „Vier“) vollständig wird.



2. Findet die Salzbildung in der Art statt, daß die koordinative Absättigung nicht erreicht wird — Salzbildung an der Iminogruppe —, so werden zwei Momente für die optischen Effekte maßgebend: a) der entstehende heteropolare (ionoid) Zustand; mit demselben sind bathochrome Wirkungen verbunden und b) die hypsochrom wirkende, weitergehende koordinative Absättigung.

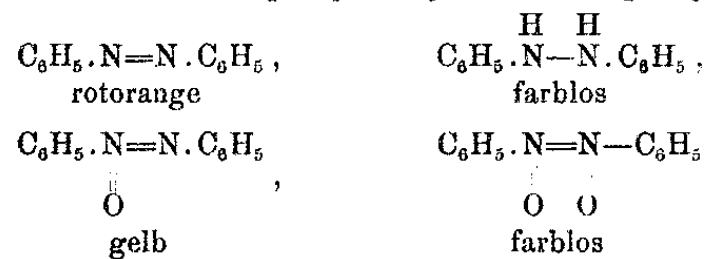
3. Werden an einem Stickstoffatom zwei Koordinationsstellen frei, so tritt in den meisten Fällen sprunghaft Farbe auf. Phenazonium-Oxazonium- (XXV), Thiazonium-, Indamin-salze (XXVI) usw. sind Beispiele hierfür.

Daß ein koordinativ doppelt ungesättigtes N-Atom starke chromophore Eigenschaften hat, gilt nicht allein für heteropolare Gebilde, von denen hier hauptsächlich die Rede ist, sondern bestätigt sich auch bei nicht ionoiden Substanzen, wie Nitrosobenzol, Azobenzol, Diphenylstickstoff. Wird die koordinative Absättigung des N-Atoms erhöht, so geht die Farbe zurück, ganz gleich wie dies geschieht, ob z. B. durch Oxydation oder Reduktion:



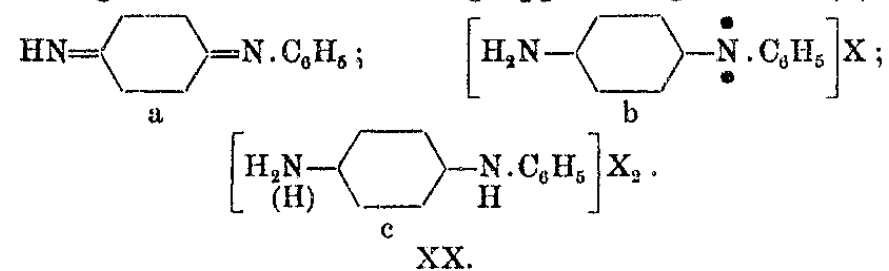
Das tieffarbige Azobenzol wird sowohl durch Reduktion als auch durch Oxydation farblos, obwohl wir es im Azoxybenzol und Azdioxybenzol mit mehreren doppelten Bindungen zu tun haben. Azdioxybenzol

ist nichts anderes als dimeres Nitrosobenzol, beide stehen zueinander in demselben Verhältnis wie Triphenylmethyl- zum Hexaphenyläthan.

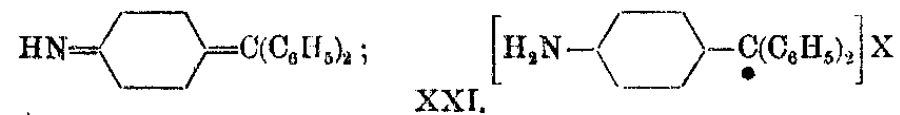


Betrachten wir unter den angegebenen Gesichtspunkten einige Beispiele.

Nach F. Kehrman¹⁾ soll es als Gesetzmäßigkeit gelten, daß Salzbildung an der Iminogruppe stets bathochrom wirkt, wenn der ungesättigte Zustand erhalten bleibt. Infolge von Ausnahmen, z. B. bei der Salzbildung des Phenylchinondimins (XXa), auf welche Piccard²⁾ hinweist, hat er diesen Satz einschränken müssen. Formulieren wir nun das einsäurige Salz nach XXb, so ist seine Farbe bedingt durch ein koordinativ doppelt ungesättigtes, heteropolares N-Atom. Ein zweites Molekül Säure (XXc) wird hypsochrom wirken müssen, da die koordinative Absättigung des Stickstoffs steigt. (Ein hypsochromer Effekt wird übrigens auch zu erwarten sein, wenn die Salzbildung bei c an der Aminogruppe erfolgen sollte.)³⁾



Salzbildung und mit ihr verbundene Farberscheinungen verlaufen hier ganz analog denen beim Fuchsonimin (XXI), nur



mit dem Unterschied, daß hier ein koordinativ einfach ungesättigtes heteropolares C-Atom die Rolle des koordinativ

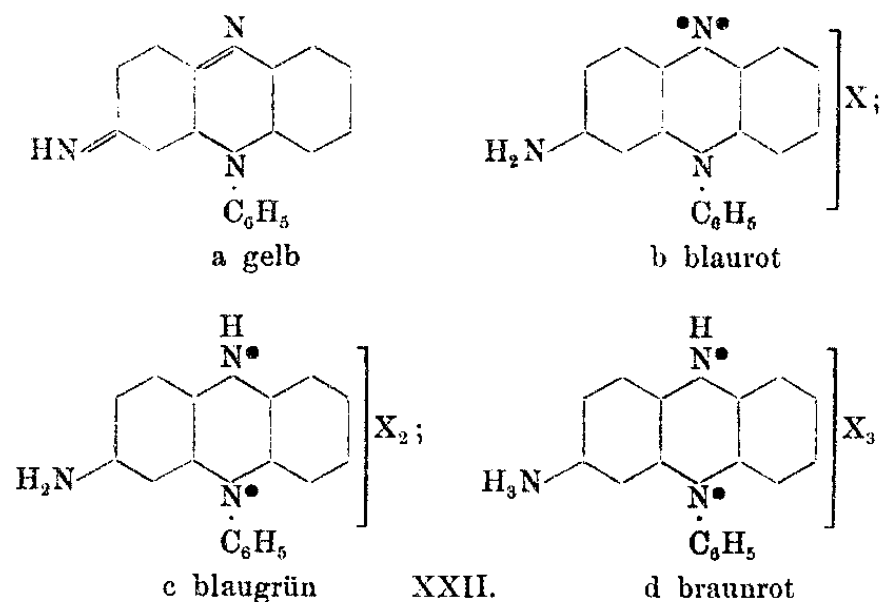
¹⁾ Helv. 7, 965 (1924).

²⁾ Helv. 7, 789 (1924).

³⁾ Bei der Salzbildung des Aminonaphthochinonimins, Kehrman, Helv. 7, 1058, kann das H-Atom der Säure auch an den Sauerstoff treten. Anm. bei der Korr.

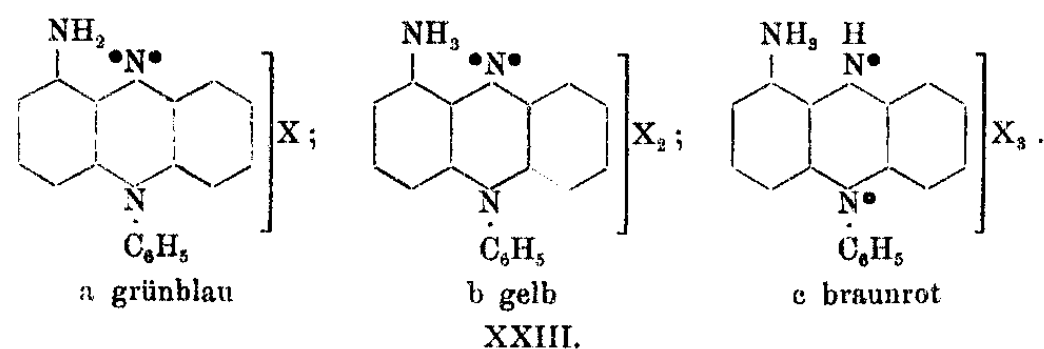
doppelt ungesättigten N-Atoms in den Phenylchinonimoniumsalzen spielt. Überschüssige Säuremoleküle können auch hier nur hypsochrom wirken.

Daß diese Vorstellungen auch auf die Azoniumsalze übertragbar sind, sei kurz gezeigt. Das gelbe Aposafrafin (XXIIa)



(nictionoid) liefert ein rotes, einsäuriges Salz b, dessen rote Farbe auf dem koordinativ doppelt ungesättigten heteropolaren N-Atom des Phenylphenazoniums, verstärkt durch die auxochrome Amidogruppe, beruht, im zweisäurigen grünen Salz c wird zwar die koordinative Absättigung des Azinstickstoffs größer, dafür tritt aber ein neues Chromophor in dem heteropolaren gewordenen, koordinativ einfach ungesättigten phenylierten N-Atom auf. Die koordinative Absättigung des Auxochroms bewirkt den Farbückgang im dreisäurigen Salz d.

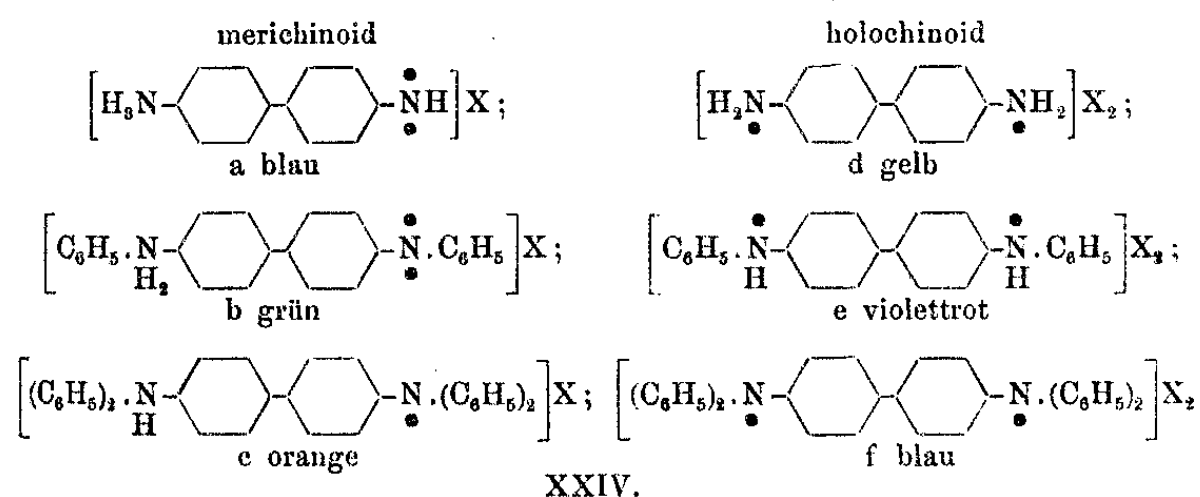
Danach sind die Farben der folgenden Salzreihen ohne Kommentar verständlich:



In der Orthoreihe wird also durch das zweite Säuremolekül b durch Ausschaltung des Auxochroms Farbaufhellung herbeigeführt.

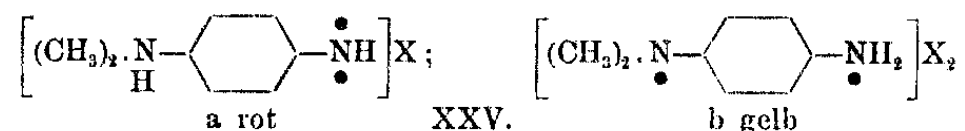
Die Annahme, daß ein mit drei Arylresten verbundenes N-Atom in heteropolaren Zustand übergehen kann, scheint in Widerspruch zu stehen mit der Tatsache, daß Triarylamine mit Säuren nur sehr schwer Salze mehr geben. Wir müssen daher annehmen, daß das Wasserstoffatom einer Säure nicht mehr in der Lage ist, die Konfiguration eines Triarylstickstoffs so zu modifizieren, daß ein Eindringen in die erste Koordinationszone und damit Salzbildung möglich ist. Dieser salzartige Zustand kann nun aber doch und zwar durch kräftige negative Reste erzeugt werden. Die tieffarbigen Additionsprodukte, welche Wieland aus Triarylaminen erhalten hat, z. B. $[R_3N^+]\text{Br}_3$, können als ioniode Gebilde aufgefaßt werden und lassen sich alsdann, was ihre Farbe betrifft, auf ein koordinativ noch einfach ungesättigtes heteropolares N-Atom zurückführen, in derselben Weise sich aus zwei homöopolaren Molekeln bildend, wie Triphenylmethylnatrium aus Triphenylmethyl und Natrium.

Daß die Halogenadditionsprodukte tetraarylierter Benzidine ebenso aufgefaßt werden können, sei im Zusammenhang mit den Merichinoiden behandelt. Wenn Benzidin teilweise oxidiert wird, so wird eine seiner Aminogruppen zur Iminogruppe, deren N-Atom koordinativ doppelt ungesättigt und daher die tiefe Farbe des valenzchemisch nicht formulierbaren einsäurigen Salzes (XXIV a).



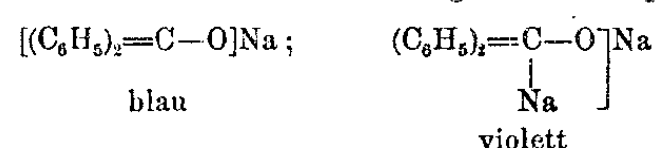
Durch Einführung von Phenylresten gelangen wir zunächst zur grünen Diphenylverbindung b und alsdann zum gelben Tetraphenylbenzidinsalz c. Während der Übergang von Blau nach Grün den normalerweise bathochrom wirkenden Phenylresten zugeschrieben wird, bleibt der folgende Farbwechsel c unverständlich. Da man sich nicht entschließen konnte, den neu eintretenden Phenylkernen hypsochrome Wirkung zuzuschreiben, fand Piccard Beifall, als er den Begriff der Farben zweiter Ordnung einführte, obschon deren experimentelle Bestätigung noch aussteht. Nimmt man an, daß die koordinative Absättigung einen hypsochromen Effekt hat, so bedarf es für den Farbrückgang von c nach d keines weiteren Kommentars. Dieses Prinzip erlaubt auch, die Farben der holochinoiden Salze mit denjenigen ihrer merichinoiden zu vergleichen, welches nach den gebräuchlichen Vorstellungen nicht möglich ist, denn die Anfangsglieder a—d zeigen beim Übergang merichinoid-holochinoid Farbaufhellung, die Endglieder e—f jedoch Farbvertiefung. Das merichinoide Benzidinsalz a ist, wie erwähnt, blau, weil es ein koordinativ doppelt ungesättigtes heteropolares N-Atom hat, sein holochinoides Salz d ist nur gelb, da beide N-Chromophore durch Besetzung von drei Koordinationsstellen geschwächt sind. Der Übergang des gelben merichinoiden Tetraphenylbenzidiniums zum blauen holochinoiden beruht auf der durch Oxydation neu entstehenden koordinativen Lücke, wodurch zwei triarylierte heteropolare N-Atome wirksam werden.

Auch in der Reihe der Oxydationsprodukte des Paraphenylendiamins kann die Gültigkeit des angegebenen Prinzips erkannt werden. Die Formeln für das merichinoide Wurstersche Rot (XXVa) und sein gelbes holochinoides Salz b lassen



die Ursache des Farbrückganges ohne weiteres erkennen. Daß die merichinoiden Salze vielfach nicht genau halbchinoid sind, sondern kompliziertere Zusammensetzung durch Moleküladditionen aufweisen, beeinträchtigt die klare Übersicht, aber nicht das Grundprinzip.

Ebenso wie Kohlenstoff und Stickstoff wird auch Sauerstoff (Schwefel) unter Umständen in heteropolaren Zustand übergehen und dann bei koordinativer Absättigung zum Chromophor werden. Die Schlenkschen Metallketyle sind Beispiele hierfür. Die blaue Natriumverbindung des Benzophenons ver-



dankt ihre Farbe einem heteropolar gewordenen Sauerstoffatom und einen dreiwertigen Kohlenstoff, die hypsochrome Wirkung des zweiten Natriums in der Dinatriumverbindung ist bedingt durch die valenzchemische (und gleichzeitig koordinationschemische) Absättigung des C-Atoms. Der Farbrückgang ist deshalb nur gering, weil der heteropolare Zustand erhalten bleibt.

Schluß.

Für sprungartiges Auftreten von Farbe in organischen Verbindungen werden fünf Hauptprinzipien maßgebend sein:

1. Gekreuzte Doppelbindungen, chinoides System. Beispiele: Fulven, Phoron, Chinon, Triketopentan, Chalkon.

2. Valenzchemische und koordinationschemische Lücken in nichtionoiden Molekülen. Beispiele: Triphenylmethyl, Diphenylstickstoff, Nitrosobenzol, Azobenzol.

3. Gleichzeitige Anwesenheit von Oxydations- und Reduktionsstufen in ein und demselben Molekül. Beispiele: Chinhydrone, merichinoide.

4. Ionoider Zustand mit koordinativen Lücken an heteropolar gewordenen Zentralatomen. Beispiele: Triarylcarboniumsalze, Benzylnatrium, Triarylmethylnatrium, Tritolylaminperbromid. Halochromieerscheinungen.

5. Molekularverbindungen. Beispiele: Farbige Addukte aromatischer Nitro- und Nitrosoverbindungen. Metallsalzadditionen der Carbonyle usw. (vgl. P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“). Die Farbursache ist hier vielleicht dieselbe wie in Gruppe 4 „heteropolarer Zustand“.

Daß sich manche farbige Substanzen, insbesondere die Farbstoffe, in mehr als eine dieser Gruppen einordnen lassen, zeugt für die innigen Beziehungen der letzteren untereinander

und gibt die Hoffnung, daß sich ihre Zahl noch verkleinern lassen wird.

Die vorliegende Arbeit hat im Verein mit vorausgegangenen den Hauptzweck, zu zeigen, daß durch Anwendung der Werner'schen Salzformel eine einheitliche Formulierung der Farbsalze möglich ist. Die sich hieran anschließenden Vorstellungen über das Auftreten und Verschwinden von Farbe sollen physikalischen Untersuchungen in keiner Weise vorgreifen, sondern lediglich dem Chemiker zeigen, daß es mittels derartiger Salzformeln möglich ist, das Farbenspiel der organischen Farbsalze nach Regeln zu verstehen, die vielleicht weniger ausnahmsbedürftig sind als die bisherigen.

Dem Assistenten der organischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Bonn, Herrn Dr. A. Wizinger, sage ich für seine stete Hilfsbereitschaft herzlichen Dank.

Versuche.

(Bearbeitet von E. Häussler, E. Hausdörfer, O. Reeh.)

Diphenyl-(1-naphthyl)-chlormethan.¹⁾

Als Ausgangsmaterial diente das aus Benzoylchlorid und Naphthalin mittels Aluminiumchlorid leicht erhältliche 1-Benzoylnaphthalin. Auf dieses läßt man die Grignardverbindung von Brombenzol in wenig Äther einwirken und kocht nachher noch 5 Stunden. Nach Zerlegen mit Eiswasser und Säure leitet man in die trockene, konzentrierte ätherische Schicht Chlorwasserstoff. Nach wohl gelungenem Versuch fällt das Chlorid alsbald aus.²⁾ Es wird aus wenig Benzol umkrystallisiert und zeigt alsdann den Schmp. 163—164°. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

Da dieses Chlorid sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure, als auch mit Chlorwasserstoff in Eisessig eine oberflächlich grünblaue, in der Durchsicht rötliche Färbung gibt (die Farbe mit Phenol ist ebenfalls grünlich), wurde versucht, derartige Farberscheinungen durch Erhitzen in verschiedenen Lösungs-

¹⁾ Acree, Ber. 37, 627, 2756 (1904); Gomberg, Ber. 37, 1637 (1904); Schlenk, Ann. Chem. 394, 194 (1912).

²⁾ Die ätherische Lösung nimmt hierbei grünliche Farbe an.

mitteln ohne überschüssige Mineralsäure zu produzieren. Es gelingt dies auch. Sowohl in Eisessig und Acetanhydrid als auch in Chlorbenzol, welche in der Kälte farblos lösen, zeigt sich in der Wärme erhebliche Farbvertiefung nach Grünlich, die in der Kälte wieder zurückgeht, aber der Farbenwechsel erschöpft sich sehr bald, um schließlich einem tiefen Gelb Platz zu machen. Bei diesem Erhitzen spaltet sich Chlorwasserstoff ab, so daß ein Versuch, das Molekulargewicht in siedendem Chlorbenzol zu ermitteln, fehlschlug.

Phenyl-chrysofluoren (XIV).

Die Aufarbeitung der oben genannten gelben Lösung ergab eine chlorfreie, nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 194° schmelzende, farblose Substanz, die sich als mit dem von F. Ullmann und A. Mourawiew¹⁾ durch Erhitzen des Carbinols mit salzsaurem Anilin in Eisessig dargestellten Phenyl-chrysofluoren identisch erwies.

0,1059 g gaben 0,3665 g CO_2 und 0,0525 g H_2O .

12,712 mg „ nach Rast in 127,892 mg Campher eine Schmelzpunktsdepression von $13,5^{\circ}$.

Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{16}$:		Gefunden:
C	94,46	94,41 %
H	5,54	5,55 „
M	292	295 .

Die Substanz zeigt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure keine Farbe; beim Erwärmen tritt jedoch Blaufärbung auf, vielleicht infolge von Oxydation.

Quantitative Untersuchung der Phenyl-chrysofluorenbildung aus Diphenyl-naphthylchlormethan.

Der im theoretischen Teil gegebenen Formulierung (XIV) entsprechend ist die Chrysofluorenbildung von HCl-Entwicklung begleitet und es sollen die Mengen beider proportional sein. Wie die folgenden Versuche 1—3 zeigen, ist dies auch der Fall.

¹⁾ Ber. 38, 2213 (1905).

Angewandte Menge Diphenyl- naphthylchlor- methan	Dauer des Kochens in 100 cem Chlor- benzol	Ausbeute	
		an HCl ¹⁾	an Phenyl- chrysofluoren
1. 2,8409 g	6 Stunden bei Luftabschluß	0,2 g = 62,5 %	1,5 g = 60 %
2. 2,996 g	4 Stunden bei Luftabschluß	0,236 g = 70,9 „	1,7 g = 64 „
3. 3,0658 g	4 Stunden im Wasserstoffstrom	0,241 g = 70,8 „	1,9 g = 70 „
4. 3,1136 g	12 Stunden im Luftstrom	0,241 g = 69,7 „	0,4 g = 15 „

Die Chrysofluorenbildung ist aber nicht allein durch HCl-Entwicklung, sondern auch durch Wanderung eines H-Atoms charakterisiert. Letztere haben wir in Versuch 3 anscheinend mit geringem Erfolg dadurch zu fördern gesucht, daß wir die Zersetzung im H-Strom vornahmen. Leitet man aber Luft durch den Apparat während des Kochens, so wird, wie Versuch 4 zeigt, ein großer Teil des wandernden Wasserstoffs abgefangen und die Ausbeute an Phenylchrysofluoren sinkt auf 15%. Sie wird ganz negativ, wenn man im Sauerstoffstrom unter Zugabe von Chinon arbeitet.

Diese Versuche zeigen, daß Abspaltung von HCl und Chrysofluorenbildung nichts mit dem Auftreten von Farbe in der Hitze und Verschwinden derselben in der Kälte zu tun haben, wohl aber, daß sie die richtige Beobachtung des letztgenannten Vorganges erschweren oder ganz unmöglich machen müssen. Denn da die HCl-Entwicklung sehr bald nach dem Kochen einsetzt, haben wir bei der Vertiefung der Farbe in der Hitze auch die Wirkung geringer Mengen überschüssiger Säure zu berücksichtigen.

Übrigens haben wir, um zu zeigen, daß das Lösungsmittel, Chlorbenzol, nicht an der Reaktion beteiligt ist, dieselbe auch in Benzaldehyd und Malonsäureäthylester vorgenommen. In Benzaldehyd zeigte sich die HCl-Entwicklung sehr beschleunigt und erreichte schon nach 1/4 stündigem Kochen den Wert von

¹⁾ Der Chlorwasserstoff wurde in Natronlauge aufgefangen und titrimetrisch bestimmt.

74% der Theorie, während in Malonester nach 2 Stunden gleich große HCl-Werte erhalten wurden.

Diphenyl-(1-naphthyl)-brommethan.

Dieses wurde ganz analog dem Chlorid erhalten. Es ist luftempfindlich und kann aus Benzol umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen erleidet es Veränderung, weshalb sein Schmelzpunkt variiert. Wir fanden ihn bei reinem Produkt zumeist zwischen 164 und 167°.

0,1948 g gaben 0,0983 g AgBr.

Berechnet für $C_{28}H_{17}Br$:
Br 21,4

Gefunden:
21,48 %.

Seine Farberscheinungen sind deutlicher als die des Chlorids. Es löst sich z. B. in Eisessig und Acetanhydrid in der Kälte nur wenig und mit schwacher gelb bis grüner Farbe. Beim Erhitzen wird die Lösung dunkelgrün, in der Durchsicht violett, um beim Abkühlen in der Farbe wieder zurückzugehen. Der Übergang in den heteropolaren Zustand erfolgt also erheblich leichter als beim Chlorid. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wie das Bromid sich beim Erhitzen in Chlorbenzol verhalten würde. Es zeigte sich auch an dem langsamen Verschwinden der Farbe, daß die Bromwasserstoffabspaltung nur sehr schwierig vonstatten ging, sie hatte nach 8 stündigem Erhitzen erst 48% der theoretischen Menge HBr ergeben, während die gebildete Menge Phenylchrysofluoren nur 19% der Theorie betrug.

Es sind also die Farberscheinungen beim Bromid deutlicher und anhaltender als beim Chlorid, die Halogenwasserstoffabspaltung und die damit verbundene Chrysofluorenbildung verläuft hingegen beim Chlorid viel leichter als beim Bromid.

Diphenyl-(1-naphthyl)-methyl-amin,
 $(C_6H_5)_2C \cdot (C_{10}H_7)NH_2$

Leitet man beim Kochen des Diphenyl-(1-naphthyl)-chlormethans in Chlorbenzol Ammoniak durch die Lösung (20 Min.), so wird die Chrysofluorenbildung gehindert und es entsteht obiges Amin. Da dieses gegen kaltes Wasser beständig ist, kann es gut von beigemengtem Chlorammonium getrennt

werden. Die Ausbeute beträgt 75%. Aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 168—169°.

0,1236 g gaben 0,4046 g CO₂ und 0,0739 g H₂O.
0,1475 g „ 5,7 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₉ N:		Gefunden:
C	89,3	89,3 %
H	6,19	6,69 „
N	4,53	4,48 „

Auffällige Farberscheinungen zeigt das Amin nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird die NH₂-Gruppe abgespalten, es tritt die Farbe auf, welche das Carbinol liefert; dieses gewinnt man beim Verdünnen mit Wasser.

Hydrochlorid (XVII). Diphenyl-(1-naphthyl)-methyl-amin ist noch schwach basisch. Einleiten von HCl in seine Benzollösung liefert, besonders auf Zusatz von etwas Äther, die farblosen Krystalle des salzsauren Salzes.¹⁾

0,1443 g verbrauchten 4,0 ccm n/10-NaOH.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₀ NCl:		Gefunden:
Cl	10,26	9,82 %

In ganz analoger Weise erhält man auch das Hydrobromid.¹⁾ Pikrat. Aus Benzol erhalten. Schmp. 250—251° u. Z., wird vorher dunkel.

0,0915 g gaben 8,5 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für C ₂₃ H ₁₉ O ₇ N ₄ :		Gefunden:
N	10,42	10,71 %

Bei den Versuchen, ein Perchlorat zu erhalten, wurde das Amin verseift.

m-Nitranilid des Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinols.

Zu einer Benzollösung des Chlormethans gibt man eine ebensolche von m-Nitranilin, hierbei fällt sofort salzsaures m-Nitranilin aus. Da dieses auch in der Hitze unlöslich ist, filtriert man heiß und gewinnt beim Abkühlen gelbe Krystalle des Nitranilids. Aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 173—175°.

¹⁾ Die Schmelzpunkte der Hydrohalogenide sind infolge von Halogenwasserstoffabspaltung unscharf und liegen in der Nähe des Schmelzpunktes des Amins.

0,2367 g gaben 13,9 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N 6,51	6,81 %.

Methyläther des Diphenyl-(1-naphthyl)-carbinols,
 $(C_6H_5)_2 : C.(C_{10}H_7).OCH_3$.

Wird das Chlorid mit Methylalkohol gekocht, so tritt Reaktion ein und es löst sich nicht alles auf, da der Methyläther in Methylalkohol kaum löslich ist. Man kann ihn daher sehr gut aus Benzol + Methylalkohol umlösen. Er bildet farblose Krystalle, die bei 140—141° schmelzen.

0,1781 g gaben 0,5794 g CO_2 und 0,099 g H_2O .

Berechnet für $C_{21}H_{20}$:	Gefunden:
C 88,85	88,80 %
H 6,22	6,22 „

Äthyläther. Dieser wird ganz analog mit Äthylalkohol bereitet und auch ebenso umkrystallisiert. Schmp. 128°. In Äthylalkohol löslich.

0,1581 g gaben 0,5114 g CO_2 und 0,0926 g H_2O .

Berechnet für $C_{26}H_{22}O$:	Gefunden:
C 88,72	88,71 %
H 6,56	6,55 „

Beide Äther geben mit konzentrierter Schwefelsäure die Farbe des Carbinols.

Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-chlor-
 methan (XI).

Die Grignardlösung von 2,4 g Mg und 20 g α -Bromnaphthalin wurde mit 21 g 4-Methoxybenzophenon langsam versetzt und nach der Reaktion noch 12 Stunden gekocht. Nach Zersetzung mit angesäuertem Wasser wurde trockener Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung eingeleitet, welcher die Lösung tief rot färbte und später das farblose Chlorid fällte. Aus Benzol umkrystallisiert zeigte es sich in farblosen Nadeln vom Schmp. 171°.

0,1377 g gaben 0,4043 g CO_2 .

0,1681 g „ 0,0631 g AgCl.

0,3942 g „ in 15,11 g Benzol eine Gefrierpunktsdepression von 0,362°.

Berechnet für $C_{24}H_{19}Cl$:		Gefunden:
C	80,31	80,1 %
Cl	9,89	9,29 "
M	358,7	360 .

Das Chlorid löst sich farblos in Benzol, Äther, Ligroin, mit roter Farbe jedoch, und zwar bereits in der Kälte, in konzentrierter Schwefelsäure, sym. Tetrachloräthan, Eisessig und Acetanhydrid. Diese roten Lösungen werden durch die farblos lösenden Mittel entfärbt, ebenso durch Alkaliacetat. Die farblosen Krystalle werden nach einigen Wochen durch Zersetzung braunrötlich.

Beim Kochen in Chlorbenzol erfolgt zwar Salzsäureabspaltung, dieselbe verläuft jedoch träge, nach 12 stündigem Erhitzen hatte sich nur 25 % der Theorie an HCl entwickelt. Auch hier stehen also Farbintensität und Salzsäureabspaltung in keiner Beziehung zueinander.

Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan.

Dieses Produkt erhielten wir ganz analog dem Chlorid. Da es jedoch noch viel empfindlicher ist als jenes, muß sehr vorsichtig operiert werden. Feuchtigkeit ist gänzlich auszuschließen. Aus Benzol erhielten wir fast farblose Krystalle vom Schmp. 140° , denen ein leichter Stich ins Orange nicht genommen werden konnte.

0,1923 g gaben 0,0857 g AgBr.

Berechnet für $C_{24}H_{19}Br$:		Gefunden:
Br	19,8	18,97 %

Beim Aufkochen färbt sich das Produkt langsam tiefer unter Zersetzung. Auffälligerweise löst sich das Bromid in kaltem Chlorbenzol mit gelbroter, beim Erwärmen nach Gelb zurückgehender Farbe, ein Farbwechsel, der häufig wiederholt werden kann. Beim Kochen in Chlorbenzol ($10\frac{1}{2}$ Stunden) ging überhaupt kein Bromwasserstoff mehr in die Vorlage. Der Rückstand des abdestillierten Chlorbenzols war gänzlich verharzt.

Da dieses Bromid die Dissoziation zum farbigen Salz außerordentlich leicht vornimmt, jedoch keinerlei Bromwasserstoff verliert, glaubten wir sein Molekulargewicht in der roten Eisessiglösung durch Gefrierpunktserniedrigung ermitteln zu

sollen. Es ergaben sich jedoch mancherlei Schwierigkeiten, insbesondere zeigte sich, daß das sich zusammenballende Produkt nur durch Erwärmen, welches ihm schädlich ist, in Lösung zu bringen war. Unsere Werte zeigten daher keine genügende Übereinstimmung. Da jedoch niemals das ganze Molekulargewicht von 403 erreicht wurde, sondern die Zahlen zwischen 100 und 200 lagen, muß auf vollständige Dissoziation geschlossen werden. Bromid und Chlorid lösen sich in Phenol mit dunkelroter Farbe. Ihre rote Lösung in Eisessig hellt sich weder durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure, noch durch Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid auf.

Phenyl-(4-methoxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-carbinol,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{p-CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{C.OH} + \frac{1}{2} \text{ Pyridin.}$

Dampft man die nach der Grignardierung (vgl. oben) übrigbleibende ätherische Lösung ein, so hinterbleibt ein zähes Öl, welches nur aus Pyridin + Wasser in krystallinischem Zustande erhalten werden kann. Die so erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 92—94°. Sie enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Pyridin.

0,1172 g gaben 0,3585 g CO_2 und 0,0698 g H_2O .
 0,1404 g „ 0,4292 g CO_2 „ 0,0788 g H_2O .
 0,1536 g „ 3,19 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:	Gefunden:
C	83,76	83,45 83,4 %
H	5,98	6,5 6,3 „
N	1,84	2,39 — „

Das angelagerte Pyridin haben wir auch direkt nachgewiesen, indem wir die Substanz in ein wenig Alkohol lösten und mit Pikrinsäure versetzten. Es fiel Pyridinpikrat aus, welches wir durch den Schmp. 162°, sowie durch Stickstoffbestimmung identifizierten. Das Carbinol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe.

Phenyl-(4-methoxyphenyl)-(1-naphthyl)-methan,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{p-CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{CH.}$

Man erhitzt die Eisessiglösung des Chlorids so lange mit Zinkstaub, bis die Rotfärbung verschwunden ist. Aus Alkohol farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, die bei 112° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure blieben sie farblos.

6,968 g gaben 22,758 mg CO₂ und 3,738 mg H₂O.
 7,254 g „ 23,588 mg CO₂ und 3,87 mg H₂O.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₀ O:		Gefunden:	
C	88,9	89,0	88,7 %
H	6,21	6,0	5,97 „

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlor-
methan (XIII).

Dieses Chlorid wurde durch Einwirkung der Grignard-
 verbindung von α -Bromnaphthalin auf 4-Methylbenzophenon¹⁾
 in analoger Weise wie die Methoxyverbindung gewonnen. Aus
 Benzol fällt es in farblosen Krystallen vom Schmp. 142° aus.

0,1412 g gaben 0,060 g AgCl.
 0,216 g „ in 14,78 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung
 von 0,209°.

Berechnet für C ₂₄ H ₁₀ Cl:		Gefunden:	
Cl	10,35	10,51	%
M	342,7	356	.

Dieses Chlorid löst sich in Benzol, Äther (schwer), Ligroin
 (schwer) farblos. Ist Säure im Überschuß, nehmen die Lösungen
 Dichroismus grün-rot an. Denselben Dichroismus erhält man
 auch mit konzentrierter H₂SO₄. Auch in kaltem Eisessig ist
 die Lösung farblos und vertieft sich in der Hitze nach Grünlich-
 gelb. In folgenden Lösungsmitteln, die in der Kälte farblos
 lösen, tritt jedoch in der Hitze eine intensive, verschieden
 lang haltbare, in der Kälte zurückgehende, in der Hitze wieder
 erscheinende Violettfärbung auf: Sym. Tetrachloräthan, Acet-
 anhydrid, Naphthalin, Malonester, Chlor- und Brombenzol,
 Nitrobenzol. Nitromethan löst bereits in der Kälte dunkelviolet.
 Besonders schön ist die Erscheinung in Chlorbenzol zu beob-
 achten. Der Farbwechsel kann sehr oft wiederholt werden.
 Beim Abkühlen bemerkt man jedoch eine immer intensiver
 werdende Gelbfärbung, die schließlich, nach längerem Kochen,
 bleibt und nicht mehr in Violett übergeht. Dann ist die an-
 gewandte Substanzmenge verbraucht, die Lösung enthält kein
 Chlorid mehr, sondern zeigt sich verharzt. Beim Kochen in
 Chlorbenzol läßt sich leicht das Entweichen von Chlorwasser-

¹⁾ K. Elbs, dies. Journ. [2] 35, 466 (1887).

stoff nachweisen, seine Menge beträgt nach $6\frac{1}{2}$ stündigem Kochen etwa 72% der Theorie.

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol,
 $(C_6H_5).(C_7H_7).(C_{10}H_7).C.OH + 1$ Pyridin.

Aus oben erwähntem Chlorid wird das Carbinol durch Pyridin und Wasser als Pyridinadditionsprodukt erhalten. Es bildet farblose Nadeln, die bei 87—89° schmelzen.

0,1045 g gaben 0,3306 g CO_2 und 0,0611 g H_2O .
 0,1706 g „ 4,5 ccm N bei 16° und 733 mm.

Ber. für $C_{24}H_{20}O + 1$ Mol. Pyridin:		Gefunden:
C	86,3	86,25 %
H	6,25	6,45 „
N	2,89	3,0 „

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt grünroter Dichroismus auf.

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-methan.

Aus dem Carbinol oder Chlorid mittels Zinkstaub in Eisessig. Die aus Alkohol farblos erhaltenen Krystalle schmelzen bei 133°.

8,194 mg gaben 28,073 mg CO_2 und 4,986 mg H_2O .

Berechnet für $C_{24}H_{20}$:		Gefunden:
C	93,46	93,45 %
H	6,54	6,79 „

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich keine Farbe.

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

Aus dem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol in Benzollösung. Da Harzbildung auftritt, beträgt die Ausbeute etwa 50%. Aus Benzol + Methylalkohol farblose Krystalle. Schmp. 120—121°. Konzentrierte H_2SO_4 zeigt die Farberscheinungen des Carbinols.

0,2326 g gaben 0,7587 g CO_2 und 0,1352 g H_2O .

Berechnet für $C_{26}H_{22}O$:		Gefunden:
C	88,8	88,7 %
H	6,5	6,51 „

m-Nitranilid des Phenyl-(4-methylphenyl)-
(1-naphthyl)-carbinols.

Aus dem Chlorid durch Kochen mit m-Nitranilin in Benzol-lösung. Gelbe Krystalle. Schmp. 147—148° (nicht scharf).

0,1765 g gaben 9,7 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2$:	Gefunden:
N 6,31	6,37 %.

Durch konzentrierte Säuren wird der Anilinrest abgespalten und es zeigt sich die Farberscheinung des Carbinols.

Phenyl-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan
(entsprechend XIII).

Aus 4-Methylbenzophenon mit Naphthylmagnesiumbromid. Farblose Krystalle, die an der Luft mißfarbig werden. Schmelzpunkt 140°.

0,2048 g gaben 0,0981 g AgBr.

Berechnet für $C_{24}H_{18}Br$:	Gefunden:
Br 20,62	20,4 %.

In Chlorbenzol löst sich das Bromid kalt farblos, heiß violett, ähnlich dem Chlorid, in Nitromethan beim Erhitzen dunkelviolet unter HBr-Abgabe. Die Farbe geht in der Kälte kaum zurück. Die Halochromieerscheinungen mit H_2SO_4 sind die gleichen wie beim Chlorid.

Phenyl-(2,5-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan.

Die ätherische Mischung von 2,5-Dimethylbenzophenon¹⁾ mit Naphthylmagnesiumbromid wurde 12 Stunden gekocht. Nach Zersetzung wurde in die trockene ätherische Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sie sich zunächst orangerot, später dunkelgrün, in dickeren Schichten dunkelviolet färbt. Erst nach längerem Stehen fällt das Chlorid in nur schlechter Ausbeute aus. Schmp. 133°.

0,1826 g gaben 0,0708 g AgCl.

Berechnet für $C_{26}H_{21}Cl$:	Gefunden:
Cl 9,8	9,6 %.

¹⁾ K. Elbs, dies. Journ. [2] 35, 467 (1887).

Die Substanz löst sich in kaltem Chlorbenzol farblos, beim Erhitzen grünlich, später orangerot bis braun. Nitromethan löst in der Hitze dunkelviolet (HBr entweicht). Nach dem Erkalten krystallisiert eine farblose Substanz vom Schmp. 215° aus (vgl. unten). Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich grünvioletter Dichroismus.

2,5-Dimethylphenyl-chrysofluoren (entsprechend XIV).

Die ätherische Mutterlauge des Chlorids wurde mit Wasserdampf destilliert, hierbei ging viel Naphthalin über, der harzige Kolbeninhalt wurde mit Äther aufgenommen, aus welchem sich nach Umlösen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 215° absonderten, die mit konzentrierter Schwefelsäure keine Farbe mehr zeigten und chlorfrei waren.

0,1125 g gaben 0,3869 g CO_2 und 0,0653 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$:		Gefunden:
C	93,8	93,82 %
H	6,2	6,49 „

Aus der Leichtigkeit, mit welcher das Chlorid unter HCl-Verlust in dieses Chrysofluorenderivat übergeht, erklären sich die mangelhaften Farberscheinungen in heißem Chlorbenzol.

Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan.

Die Grignardmischung aus 10 g α -Bromnaphthalin wurde mit 10,2 g 2,4-Dimethylbenzophenon 3 Stunden rückfließend gekocht und das Chlorid durch Chlorwasserstoff aus der ätherischen Lösung ausgefällt, wobei letztere schließlich dunkelviolette bis grüne Farbtöne annahm. Die Ausbeute des mit Äther bis zur Farblosigkeit gewaschenen Produktes betrug 9 g. Aus Benzol-Ligroin weiße Krystalle vom Schmp. $132-133^{\circ}$.

0,162 g gaben 0,0635 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Cl}$:		Gefunden:
Cl	9,8	9,69 %

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper dunkelviolet bis schwarzgrün. Nitromethan löst dunkelviolet, Phenol grünlich. In heißem Chlorbenzol tritt violette Farbe auf, die jedoch bald in Braun übergeht.

Phenyl-(2,4-dimethylphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

Aus obigem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol. Farblose Krystalle. Schmp. 121—122°. Ausbeute 30%.

0,1668 g gaben 0,5417 g CO ₂ und 0,0998 g H ₂ O.		
Berechnet für C ₂₆ H ₂₄ O:		Gefunden:
C	88,6	88,6 %
H	6,8	6,7 „

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich die Farb-
erscheinung des Carbinols.

4-Methyl-4'-phenyl-benzophenon.

Je 70 g Biphenyl, Toluylsäurechlorid und Aluminiumchlorid wurden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff 5 Stunden gekocht. Die nach Aufarbeiten verbleibende Masse wurde mittels Ligroin von unverändertem Biphenyl befreit und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Silberweiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 129°. Ausbeute 80 g.

0,2144 g gaben 0,6924 g CO ₂ und 0,1149 g H ₂ O.		
Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O:		Gefunden:
C	88,2	88,1 %
H	5,9	6,0 „

Das Oxim dieses Ketons wurde aus Alkohol umkrystallisiert in farblosen Nadeln erhalten, die bei 188° schmelzen.

0,1428 g gaben 6,3 ccm N bei 17° und 750 mm.		
Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ ON:		Gefunden:
N	4,9	5,1 %

Nach dem zu erwartenden Isomeren wurde nicht gesucht.

(4-Methylphenyl)-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-chlor-methan (entsprechend XII).

Aus Toly-biphenylketon und Naphthylmagnesiumbromid nach 5 stündigem Kochen. Die ätherische Lösung färbte sich beim Einleiten von HCl dunkel blaurot. Aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 184° u. Z. Die Ausbeute entsprach der Hälfte des angewandten Ketons.

0,3581 g gaben 0,1187 g AgCl.		
Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ Cl:		Gefunden:
Cl	8,48	8,2 %

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit violettblauem Dichroismus; nach einiger Zeit wird die Farbe blasser und ändert sich nach Braunrot. Diese Lösung wird sowohl mit Eisessig als auch mit Wasser wieder violett. Phenol löst violett. Heißes Chlorbenzol blau, die Farbe verschwindet in der Kälte wieder, es entweicht etwas HCl und die Farbe der kalten Lösung wird immer gelber.

(4-Methylphenyl)-(4-phenylphenyl)-(1-naphthyl)-
carbinol-methyläther.

Aus obigem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol mit 40% Ausbeute. Farblose Krystalle vom Schmp. 186°.

0,203 g gaben 0,6675 g CO₂ und 0,1161 g H₂O.

Berechnet für C ₃₁ H ₂₆ O:		Gefunden:
C	89,85	89,71 %
H	6,2	6,4 „

Mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Äther verseift und gibt die Farbe des Carbinols.

Di-(4-methylphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan.

Aus Ditolylketon nach Grignard. Beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung färbt sich diese allmählich tiefrot. Farblose Krystalle vom Schmp. 163° (unscharf). Ausbeute 80% des angewandten Ketons.

0,1664 g gaben 0,0639 g AgCl.

Berechnet für C ₂₆ H ₂₁ Cl:		Gefunden:
Cl	9,8	9,5 %

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz braunrot mit grünem Ablauf (dichroitisch), in Phenol braunrot-grünlich. In kaltem Chlorbenzol farblos, in heißem violett (HCl entweicht), nach längerem Kochen bleibendes Gelb auch in der Kälte.

Di-(p-tolyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

Aus dem Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 141—142° unter Braunfärbung, die Schmelze zeigt bläuliche Ränder. Ausbeute etwa 50%.

0,1746 g gaben 0,5664 g CO_2 und 0,1061 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}$:		Gefunden:
C	88,6	88,5 %
H	6,8	6,8 „

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich die Halochromie des Carbinols.

Phenyl-(4-bromphenyl)-(1-naphthyl)-chlormethan.

Zur Darstellung dieses Chlorids benötigten wir 4-Brombenzophenon, welches bisher aus p-Brombenzoylchlorid und Benzol mit schlechter Ausbeute erhalten wurde.¹⁾ Wir stellten dasselbe durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Mischung von Brombenzol und Benzoylchlorid ohne Schwefelkohlenstoff dar, indem wir schließlich 4 Stunden auf 150° erhitzen. Ausbeute 82%. Das Keton krystallisiert aus Alkohol in schönen, fast farblosen Blättchen, die bei 82° schmelzen. Da nun aber m-Brombenzophenon²⁾ ungefähr den gleichen Schmelzpunkt ($81,5^\circ$) aufweist (die o-Verbindung schmilzt bei 35° ³⁾), mußte der Stellungsnachweis des Broms geführt werden. Dies geschah durch Vergleich mit dem aus m-Brombenzoylchlorid und Benzol und Aluminiumchlorid (durch Weglassen des Schwefelkohlenstoffs und Erhitzen bis 170° steigerten wir die Ausbeute auf über 60%) dargestellten m-Brombenzophenon vom Schmp. $81,5^\circ$. Die Mischprobe beider Bromderivate schmolz bei 55° , sie waren also nicht identisch und demnach obiges Produkt die Paraverbindung.

Dieses p-Brombenzophenon wurde nun mit α -Naphthylmagnesiumbromid mehrere Tage gekocht, da man bei kurzem Erhitzen mehr oder weniger Keton zurückerhält. Das Chlorid erhielten wir wieder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die aufgearbeitete ätherische Lösung. Es krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 180° schmelzen. Das Chlor wurde bestimmt, indem man die alkoholische Lösung des Chlorids mit Silbernitrat fällte und heiß filtrierte.

¹⁾ Hoffmann, Ann. Chem. 264, 163 (1891); Schöpf, Ber. 24, 3768 (1891); vgl. Dimroth, Ber. 35, 2869 (1902).

²⁾ Ber. 6, 4477 (1873); Ann. Chem. 264, 170 (1891).

³⁾ Dimroth, a. a. O.

Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe. 319

0,1542 g gaben 0,05 g AgCl.

Berechnet für $C_{28}H_{16}ClBr$:
Cl 8,7

Gefunden:
8,02 %.

Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-brommethan
(entsprechend XII).

Aus der durch Grignardierung von p-Phenylbenzophenon mittels α -Bromnaphthalin erhaltenen ätherischen Lösung des entsprechenden Carbinols wurde das Brommethan durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt. Ausbeute 22 %. Das Produkt erwies sich als erheblich empfindlicher als das Chlorid. Obwohl es farblose Krystalle vom Schmp. 177° bildet, sind diese wenig beständig und färben sich an der Luft sehr bald schmutzig violett.

0,2582 g gaben 0,1067 g AgBr.

Berechnet für $C_{28}H_{21}Br$:
Br 17,8

Gefunden:
17,6 %.

Die Lösung der Substanz in kaltem Eisessig zeigt nur blasse Farbe, während kaltes Essigsäureanhydrid blauviolett löst.

Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinol-methyläther.

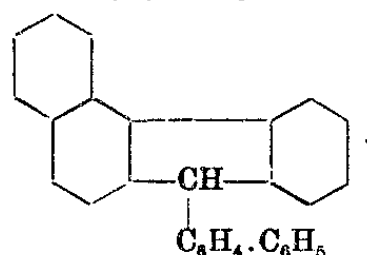
Aus dem entsprechenden Chlorid¹⁾ durch Kochen in Methylalkohol. Aus Benzol mit Methylalkohol ausgefällt. Schmp. 187° . Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die Farberscheinungen des Carbinols.

0,0640 g gaben 0,2117 g CO_2 und 0,0359 g H_2O .

Berechnet für $C_{30}H_{24}O$:
C 89,97
H 6,04

Gefunden:
90,24 %
6,28 „

(4-Biphenyl)-chrysofluoren,



Bei den verschiedenen Schmelzversuchen des Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinols bzw. des ihm zugehörigen Chlorids

¹⁾ Schlenk, Ann. Chem. 394, 196 (1912); Schmidlin, Ber. 45, 3184 (1912).

mit Säuren, z. B. Milchsäure (auch Valeriansäure, Monochlor-essigsäure, sofern die Schmelztemperatur 180° erreicht), wurde ein Umwandlungsprodukt des Carbinols beobachtet, welches sich aus Toluol umkrystallisiert, in ganz farblosen, filzigen Nadeln vom Schmp. $275-276^{\circ}$ erhalten wird. Da dieses Produkt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure keine Farb-erscheinung, in der Hitze jedoch kornblumenblaue Farbe zeigt, sich also den von Ullmann und Mourawiew¹⁾ beschriebenen Produkten analog verhält, dürfte es wohl ein Chrysofluoren-derivat sein.

0,1973 g gaben 0,6847 g CO_2 und 0,1017 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$:		Gefunden:
C	94,53	94,67 %
H	5,47	5,77 „

Eine Entscheidung darüber, ob der Phenyl- oder Biphenylkern an der Ringbildung beteiligt ist, wurde nicht herbeizuführen versucht.

Additionsverbindungen des Phenyl-(4-biphenyl)-(1-naphthyl)-carbinols.

Die Addukte, welche dieses Carbinol zu liefern vermag, sind 1. ihrer Beständigkeit und Mannigfaltigkeit wegen und 2. ihrer optischen Indifferenz wegen von besonderem Interesse.

Schon Schmidlin hat ein Ätheradditionsprodukt, aus 2 Mol. Carbinol und 1 Mol. Äthyläther bestehend, beschrieben, welches als chemische Verbindung durch den Schmp. $114-115^{\circ}$ (Carbinol schmilzt bei $160-162^{\circ}$) charakterisiert ist. Das Äthermolekül sitzt außerordentlich fest, denn es wird durch 34 tägliches Stehen im Vakuum nicht entfernt und erst nach dreitägigem Erhitzen auf 100° im Vakuum vollständig abgespalten.

Pyridinadditionsprodukt. Dieses läßt sich leicht erhalten, wenn man das Chlormethan in Pyridin löst und nun mit Wasser fällt. Die Fällung ist zunächst harzig, erstarrt aber bald und schmilzt gegen 125° . Es gelingt, diese Verbindung aus Ligroin umzukrystallisieren (wobei etwas Harz

¹⁾ A. a. O.

entfernt wird); das ganz farblose krystallinische Pulver schmilzt nun bei 126—128°.

0,1386 g gaben 2,1 ccm N bei 26° und 757 mm.

0,1473 g „ 2,3 ccm N bei 27° „ 757 mm.

$(C_6H_5).(C_6H_4.C_6H_5).(C_{10}H_7).C.OH + \frac{1}{2} \text{ Pyridin.}$

Berechnet für $C_{29}H_{23}O + \frac{C_5H_5N}{2}$: Gefunden:
 N 1,65 1,72 1,77 %.

Diese Additionsverbindung ist also in Ligroinlösung vollständig stabil. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich natürlich die Farberscheinung des Carbinols.

Die Essigsäureadditionsverbindung des Carbinols läßt sich dadurch bereiten, daß man das Chlorid in Eisessig löst und nun die äquivalente Menge wasserfreies Natriumacetat hinzufügt und so lange erwärmt, bis dies gelöst war. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose Perlen ab, die aschefrei und chlorfrei waren und nach dem Trocknen auf Ton bei 98—100° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die später wieder fest wurde und dann den Schmp. 156° des Carbinols zeigte.

0,1989 g gaben 0,6059 g CO₂ und 0,1087 g H₂O.

Berechnet für $C_{29}H_{23}O + CH_3COOH$: Gefunden:
 C 83,4 83,11 %
 H 5,9 6,12 „

Während die Essigsäure beim Erhitzen mit Ligroin oder Benzol leicht abgespalten wurde, zeigte sie sich gegenüber Wasser als ziemlich widerstandsfähig. Bei der folgenden ersten Titration mußte daher wiederholt erwärmt werden, bis der Rückstand vollständig in Carbinol übergegangen war, bei der zweiten wurde die Substanz mit Benzol zerlegt und in das Waschwasser die Säure titriert.

0,5332 g verbrauchten 11,45 ccm n/10-Kalilauge.

0,4074 g „ 7,3 ccm „ „

Berechnet für $C_{29}H_{23}O + CH_3COOH$: Gefunden:
 1 CH₃COOH 13,5 12,9 12,1 %.

Die Verbindung zeigt auch beim Erhitzen keine Farberscheinung, wohl aber mit konzentrierter Schwefelsäure blauviolette Färbung.

Bei den Versuchen mit anderen Säuren, z. B. Monochlor-essigsäure, hatten wir keinen Erfolg, erzielten vielmehr bei energischer Einwirkung Bildung von Biphenyl-chrysofluoren.

Trichloressigsäure scheint aber wieder besonders fest zu haften. Löst man das Carbinol in dieser Säure durch Schmelzen auf dem Wasserbade, so erhält man eine tief violett-blaue Masse. Gibt man zu dieser Wasser, so verschwindet die Farbe sofort und es fallen schwach rosa gefärbte Flocken aus. Wäscht man dieselben so lange mit Wasser, bis derselbe keine Säure mehr aufnimmt, so stellt man nach dem Trocknen noch Chlorgehalt fest und beim Schmelzen, welches gegen 100° erfolgt, tritt die Blaufärbung wieder auf. Daraufhin wurde die Substanz mit Wasser ausgekocht, wobei sie zusammenschmolz, nach dem Abkühlen jedoch wieder fest wurde. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei $115\text{--}120^{\circ}$.

Zwei Analysen verschiedener Produkte gaben 6,5 bzw. 6,4% Cl. Es würde dies einer Verbindung, bestehend aus 4 Mol. Carbinol und 1 Mol. Trichloressigsäure, entsprechen.

Wasseradditionsverbindung.

Eine Lösung des Carbinols in Eisessig wurde in viel Wasser gegossen, wodurch farblose Flocken zur Abscheidung kamen. Nachdem dieselben essigsäurefrei gewaschen waren, wurden sie auf Ton und im Chlorcalciumexsiccator gewichtskonstant getrocknet. Sie zeigen nun einen Schmelzpunkt von $96\text{--}98^{\circ}$. Um zu zeigen, daß keine Essigsäure mehr anhaftet, wurde die Substanz mit Ligroin gekocht, hierdurch geht das Carbinol in Lösung und krystallisiert beim Erkalten aus. Das Ligroin wurde nun mit Wasser gründlich gewaschen und mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge titriert, schon der zweite Tropfen zeigte Neutralisation, das Waschwasser enthielt also keine Essigsäure, nur Wasser kann addiert sein.

0,2357 g gaben 0,7717 g CO_2 und 0,1252 g H_2O .

0,2237 g „ 0,7315 g CO_2 „ 0,1162 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$:

Gefunden:

C	90,2	89,32	89,21 %
H	5,7	5,94	5,81 „

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O} + 1\text{H}_2\text{O}$:

C	86,11 %
H	5,98 „

Danach mußte das angelagerte Wasser nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ Mol. betragen. Hiermit stimmte auch die Wasserbestimmung überein.

0.2569 g gaben nach vorsichtigem Trocknen zunächst auf 85—95°, dann auf 95—100° eine Gewichtsabnahme von 0,0017 g und waren dann konstant. Dies entspricht einem Gewichtsverlust von nur 0,66 %. Bei höherem Erhitzen, auf 130°, trat zwar auch noch Gewichtsabnahme ein, die Substanz verfärbte sich aber hierbei und es konnte die Bildung von Biphenyl-chrysofluoren nachgewiesen werden.

Der Wassergehalt der bei 96—98° schmelzenden Verbindung beträgt also nur 0,66 %, was auch den Kohlenwasserstoffbestimmungen entspricht. Natürlich ist es schwierig, eine Formel aufzustellen, da die erhaltenen Resultate sowohl auf einen Wassergehalt von $\frac{1}{4}$, wie auf einen solchen von $\frac{1}{8}$ Mol. Wasser stimmen würden. Es berechnen sich z. B. für

	$6C_{29}H_{22}O + 1H_2O$:	Gefunden:
C	89,43	89,3 %
H	5,78	5,9 „
H ₂ O	0,77	0,66 „

Jedenfalls steht die Tatsache fest, daß ein Wassergehalt von unter einem Prozent geeignet ist, den Schmelzpunkt des Carbinols von 160° auf 96—98° herunterzudrücken. Eine chemische Verbindung muß hier also vorliegen.

Besonderes Interesse bietet die Frage: an welcher Stelle des Moleküls sind diese verschiedenen addierten Moleküle gebunden? Diese Frage ist schwer zu beantworten. Nur läßt sich mit ziemlicher Gewißheit sagen, daß sie nicht am Zentral-C-Atom gebunden sind. Als besonders reaktionsfähig und einer Aldehydgruppe vergleichbar hat bekanntlich Baeyer das Hydroxyl des Triphenylcarbinols charakterisiert. Wenn wir annehmen, daß die Addition an diesem Hydroxyl stattfindet (an Sauerstoff oder Wasserstoff), so würde diese Komplexbildung, da alle Addukte farblos sind, keine optische Wirkung haben.

Über Thio- und Oxocyanine.

(6. Mitteilung über Cyaninfarbstoffe.¹⁾)

Von

W. König und W. Meier.

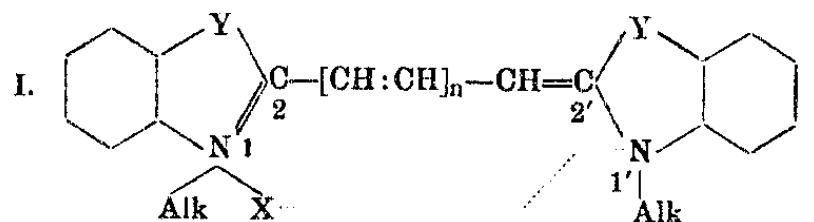
[Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 6. Januar 1925.)

In den beiden vorigen Mitteilungen ist die Systematik und Nomenklatur der sogenannten „Cyaninfarbstoffe“, die sich um das altbekannte Chinolinblau gruppieren, eingehend erörtert worden, wobei — was hier ergänzend bemerkt sei — die zwar in gewisser Hinsicht verwandten, in wichtigen Punkten jedoch abweichend konstituierten „Anthocyanine“ natürlich außer Betracht zu lassen waren, ebenso wie einige Triphenylmethan- bzw. Oxazinfarbstoffe, die den Handelsnamen „Cyanin“ führen.²⁾

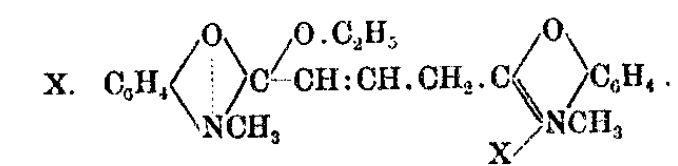
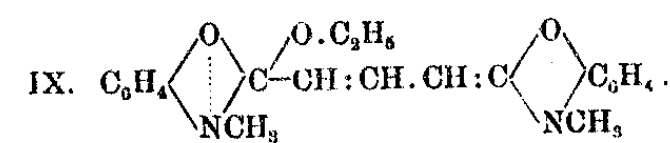
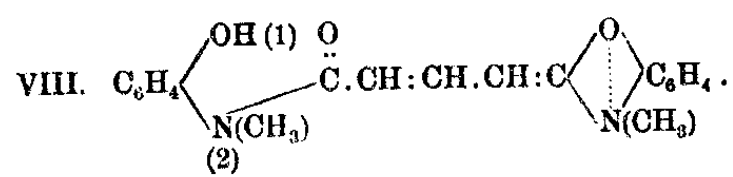
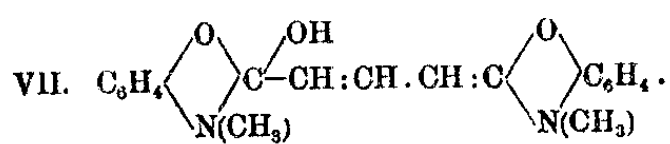
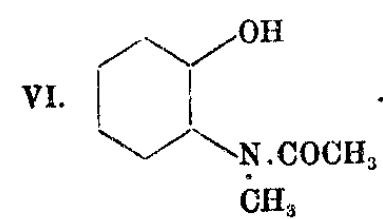
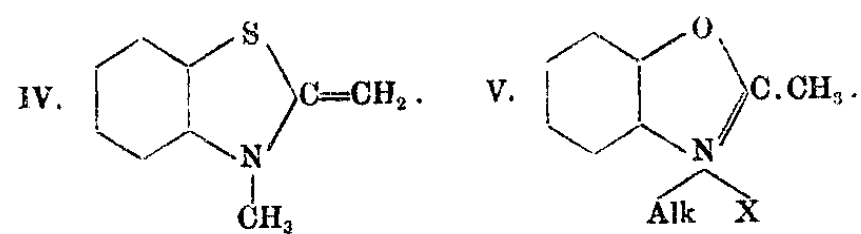
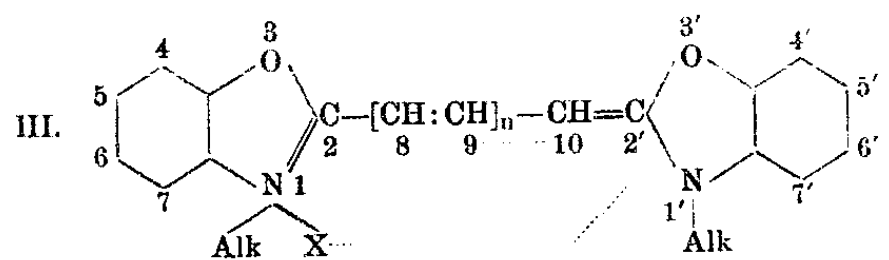
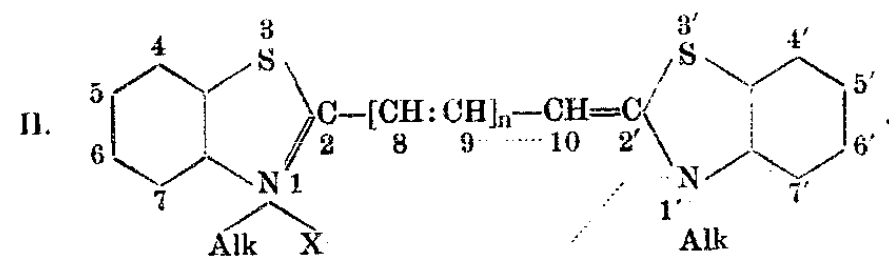
Als wichtigste Gattung jener eigentlichen Cyanine kann wohl die der 2,2'-Derivate von der allgemeinen Formel I bezeichnet werden, in welcher die als Klammer zwischen Benzol- und Streptomethin-Chromophor wirkende zweiwertige Gruppe Y die verschiedenartigste Gestalt annehmen kann, während n die Zahlenreihe 0, 1, 2 . . . usw. zu durchlaufen vermag.

Formeltafel I.



¹⁾ Frühere Mitteilungen: Dies. Journ. [2] 73, 100 (1906); 86, 166 (1912); 102, 63 (1921); Ber. 55, 3293 (1922); 57, 645 (1924).

²⁾ Vgl. Schultz, Farbstofftabellen, 5. Aufl., Nr. 544 und Nr. 627.



Der Fall, daß, bei $n = 1$, Y eine Vinylengruppe bedeutet, hat in der Pinacyanol-Arbeit¹⁾ des einen von uns bereits eine kurze Behandlung gefunden; in einer demnächst folgenden Mitteilung wird er an Hand weiterer Beispiele von 2,4'- und 4,4'-Chinocyaninen ausführlicher besprochen werden. Ein anderer Fall, nämlich n ebenfalls $= 1$, Y = Dialkylmethylen, ist in der Indocyanin-Publikation²⁾ des einen von uns in seinem Hauptvertreter, dem Indoleninrot, beschrieben worden. Dort wurden auch bereits weitere Mitteilungen über Thio- und Oxocyanine (II bzw. III) in Aussicht gestellt. Im folgenden sollen nunmehr diese beiden Untergruppen der 2,2'-Cyanine eingehender geschildert werden.

I. Die Thiocyanine.

Ein gelbstichig rotes Thiocyanin haben bereits verschiedene Forscher unter den Händen gehabt. Zuerst A. W. Hofmann³⁾, der es analog dem ältesten blauen Chinocyanin gewonnen hat, aber damals natürlich über seine Konstitution nichts Wesentliches aussagen konnte. Viel später haben sich dann W. König⁴⁾ und O. Fischer⁵⁾ vorwiegend theoretisierend mit dieser Substanz befaßt. Letzterer hat für sie die Formel II ($n = 0$) in Betracht gezogen. Erst vor 2 Jahren ist es indessen Mills⁶⁾ gelungen, eine gewisse Klärung des merkwürdig verwickelten Verlaufes herbeizuführen, den die Cyaninbildung im Falle der Umsetzung von Benzothiazoljodäthylat mit N-Äthyl- μ -methyl-benzothiazolium-jodid in alkalischem Medium nimmt. Durch Verwendung von Pyridin als Lösungs- und Kondensationsmittel bekam er bessere Ausbeuten, die ihm die Feststellung erlaubten, daß das eingangs erwähnte gelbrote Umsetzungsprodukt der genannten Thiazoliumsalze aus dem Gemisch eines gelben Farbstoffs mit einem roten besteht. Für das gelbe Produkt ließ sich durch Synthese die oben erwähnte, von O. Fischer herrührende Konstitutionsformel II (Alk = C_2H_5 ;

¹⁾ Ber. 55, 3292 (1922).

²⁾ Ber. 57, 685 (1924).

³⁾ Ber. 20, 2264 (1887).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 86, 171 (1912); 102, 63 (1921).

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 98, 212 (1919); 100, 86 (1920).

⁶⁾ Soc. 121, 455 (1922).

$n = 0$; $X = J$) exakt beweisen; für das rote ist nach Mills die Konstitution II ($\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$; $n = 1$; $X = J$) sehr wahrscheinlich.¹⁾ Der englische Forscher hat ersteres — in Übereinstimmung mit dem unabhängig von ihm gemachten Königschen Vorschlag²⁾ — Thiocyanin, letzteres „Carbothiocyanin“ genannt.

Daß diese beiden, bei der gleichen Reaktion sich bildenden Farbstoffe — die übrigens ausgezeichnete photographische Sensibilisatoren sind — tatsächlich im Verhältnis der „Vinylhomologie“ zueinander stehen und der rote Körper somit das Pinacyanol der Benzothiazolreihe darstellt, ergibt sich nicht nur aus der Lage der Absorptionsmaxima (vgl. die weiter unten folgende Tabelle), sondern vor allem aus der von uns ausgeführten, ganz glatt verlaufenden, eindeutigen Synthese eines analogen Thiocyanins II ($n = 1$, $\text{Alk} = \text{CH}_3$, $X = \text{Br}$ bzw. J) mittels der Königschen Orthoameisenester methode³⁾, angewandt auf das N, α -Dimethyl-benzothiazoliumbromid bzw. -jodid. Der dabei von uns in viel besserer Ausbeute als nach dem Millsschen Verfahren (85% gegenüber bestenfalls 20%) erhaltene purpurrote Farbstoff hat sich in allen Eigenschaften, wie: Lage der Absorptionsbanden, Verhalten gegen Alkalien und Säuren, Fluoreszenzvermögen usw., als nahezu völlig identisch mit dem Millsschen „Carbothiocyanin“ erwiesen. Den von uns dargestellten Farbstoff wollen wir im folgenden als einfachsten N -alkylierten Vertreter seiner Gattung kurz „Thiazolpurpur“ nennen, systematisch ist er entsprechend der Bezifferung⁴⁾ in Formel II als 1,1'-Dimethylstrepto-monovinyl-2,2'-thiocyaninbromid (bzw. -jodid) zu bezeichnen. Das „Carbothiocyanin“ ist dann das entsprechende 1,1'-Diäthylderivat.

Was nun die von Mills beobachtete merkwürdige Entstehung des letzteren neben seinem niedrigeren, in normaler Reaktion gebildeten gelben Vinylhomologen anbetrifft, so dürfte sie zum Teil darauf beruhen, daß Benzolthiazoljod-

¹⁾ Vgl. auch Mills u. Braunholtz, Soc. 123, 2809 (1923).

²⁾ Ber. 55, 3307 (1922).

³⁾ A. a. O., S. 3301. An Stelle von Orthoameisenester läßt sich mit demselben guten Erfolge auch wasserfreies Natriumformiat verwenden.

⁴⁾ Die Ber. 55, 3308 (1922) vorgeschlagene Bezifferung erscheint nicht so zweckmäßig und soll aufgegeben werden.

äthylat ähnlich wie Orthoameisenester reagiert, d. h. seine mesoständige Methenylgruppe zwischen zwei μ -Methylbenzothiazoliumreste einschaltet, wobei es selbst unter Abspaltung von HJ in o-Alkylamino-thiophenol umgewandelt wird. Ein gewisser Teil des Carbocyanins kann aber seine Entstehung auch einem Vorgang verdanken, der der spontanen Bildung des Indoleninrots aus der „Fischerschen Base“ analog ist¹⁾; d. h. die Methylenbase IV könnte durch Autoxydation Formaldehyd bzw. Ameisensäure erzeugen, die ihrerseits das verknüpfende Kohlenstoffatom liefern. Gestützt wird diese Ansicht dadurch, daß sich die Substanz IV, welche von uns im Gegensatz zu den höchst unbeständigen Chinaldinmethylenbasen in ganz farblosen Krystallblättern erhalten werden konnte, unter Licht- und Luftzutritt bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rascher purpurrot färbt und dann an verdünnte alkoholische Bromwasserstoffsäure geringe Mengen eines Farbstoffs abgibt, der nach der Lage seiner Absorptionsbanden aller Wahrscheinlichkeit nach als identisch mit Thiazolpurpur anzusprechen ist, wiewohl es nicht als ausgeschlossen bezeichnet werden muß, daß es sich um dessen 9-Methylderivat handle. Dieses könnte durch eine Art „Disproportionierung“ der Methylenbase IV neben o-Methylamino-thiophenol entstanden sein.²⁾

II. Die Oxocyanine.

Im Gegensatz zu den eben besprochenen Thiocyaninen ist über Oxocyanine — außer der von dem einen von uns gemachten Andeutung³⁾ — noch nichts bekannt geworden. Dies hat seinen Grund offenbar zunächst darin, daß, soviel wir feststellen konnten, μ -Methylbenzoxazoliumsalze (V) bisher von niemandem synthetisiert worden sind. Wir erhielten derartige Salze als die Einwirkungsprodukte von Jodmethyl bzw. Dimethylsulfat auf μ -Methyl-benzoxazol⁴⁾ unter Beobachtung

¹⁾ Ber. 57, 689 (1924).

²⁾ Versuche, die Frage auf synthetischem Wege (mittels Orthoessigester usw.) zu entscheiden, sind im Gange.

³⁾ Ber. 57, 690 (1924).

⁴⁾ Die ersten Versuche dieser Art hat Herr Dr.-Ing. Mietzsch durchgeführt, wofür ihm an dieser Stelle gedankt sei.

gewisser Vorsichtsmaßregeln (Fernhaltung von Wasser beim Umkrystallisieren) in Gestalt farbloser Nadelchen, die sehr leicht — besonders in alkalischem Medium — durch Hydrolyse die bei Oxazolen schon oft beobachtete Ringöffnung¹⁾ erleiden. Hierbei entstehen, wie Herr Palm²⁾ festgestellt hat, alkalilösliche Substanzen der Formel VI.³⁾

Wegen dieser großen Wasserempfindlichkeit der Oxazoliumsalze ist es natürlich ausgeschlossen, Oxycyanine auf dem üblichen Williams-Hofmannschen Wege bzw. nach dem Formalddehydverfahren der Höchster Farbwerke zu erzeugen. Sie entstehen jedoch außerordentlich leicht in guter Ausbeute und schön krystallisiert bei der Umsetzung von Orthoameisenester mit den genannten μ -Methylbenzoxazoliumsalzen in Essigsäureanhydrid oder Nitrobenzol, und zwar in Gestalt scharlachroter Nadeln, deren Lösungen in Alkohol, Essigsäureanhydrid, Chloroform usw. rein gelb aussehen und deutlich grüne Fluoreszenz aufweisen.

Der einfachste Vertreter dieser neuen Farbstoffgruppe, dem die Formel III ($\text{Alk} = \text{CH}_3$, $n = 1$) zukommt, sei im folgenden kurz „Oxazolgelb“ genannt. Von seinen weiteren Eigenschaften⁴⁾ interessiert zunächst das Verhalten gegen Alkalien. Versetzt man eine alkoholische Oxazolgelblösung mit wäßriger Natronlauge, so hellt sie sich sofort stark auf, ohne daß ein Niederschlag erscheint. Da Säuren die ursprüngliche Farbe nicht wieder herstellen, so muß unter diesen Umständen eine tiefergreifende Zersetzung stattgefunden haben; aller Wahrscheinlichkeit nach im Sinne des Überganges der Carbinolbase VII in die Substanz VIII, wobei letztere als fast farbloses Alkalisalz in Lösung bleibt. Bringt man dagegen Ätznatron in absolut alkoholischer Lösung auf Oxazolgelb

¹⁾ Vgl. hierzu O. Fischer, dies. Journ. [2] 73, 435 (1906).

²⁾ W. Palm, Ein Beitrag zur Chemie der Polymethinfarbstoffe. Dissert. Dresden 1924.

³⁾ Die Schwefelisologen dieser Substanzen sind neuerdings von Mills und Brauholtz [Soc. 123, 2354 (1923)] auf analoge Weise gewonnen worden.

⁴⁾ Untersuchungen darüber, ob das Oxazolgelb, wie aus Analogiegründen vermutet werden kann, photosensibilisierende Eigenschaften besitzt, sind noch nicht angestellt worden; sie werden aber gelegentlich nachgeholt werden.

zur Einwirkung, so krystallisiert eine hellgelbe, alkaliumlösliche Substanz aus, deren Analyse und Eigenschaften auf den Äthyläther (IX) der Pseudobase VII stimmen. Die Entstehung dieses Körpers ließe sich sonach in Parallele stellen zu der bekannten, spontan verlaufenden Ätherifizierung der Triphenylcarbinole oder der Chinolanole. Die Stabilisierung der in ihm enthaltenen Oxazolringe beruht vielleicht auf den in der Formel IX angedeuteten Nebervalenzbeziehungen.¹⁾ Dieses Konstitutionsbild erklärt auch die Tatsache, daß der gelbe Körper durch Säuren entfärbt wird, durch darauffolgende Behandlung mit Alkali aber wieder seine ursprüngliche Farbe annimmt. Es konnte dabei das gegen Ringöffnung besser geschützte Salz X auftreten.

Was sodann die Einwirkung von Säuren auf das Oxazolgelb anbelangt, so ist es ihnen gegenüber ähnlich beständig wie das „Indoleninrot“ oder ein „offener“ Pentamethinfarbstoff, d. h. es wird nur durch konzentrierte Schwefelsäure völlig entfärbt, durch verdünnte Mineralsäuren aber kaum verändert.

Vergleicht man insgesamt das Verhalten der Pinacyanole (I: $Y = -CH=CH-$), der Indo-, Thio- und Oxocyanine (I: $Y = C(CH_3)_2$ bzw. $-S-$ bzw. O) gegen Alkalien und Säuren, so läßt sich sagen, daß die Empfindlichkeit der genannten Farbstoffe gegen Alkali in der eben angeführten Reihenfolge zunimmt, während sich für die steigende Säureempfindlichkeit die Reihe: 1. Indocyanine, 2. Oxocyanine, 3. Thiocyanine, 4. Pinacyanole ergibt.

III. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der 2,2'-Cyanine.

Sowohl die Thio- wie die Oxocyanine erweisen sich als wahre Cyanine durch die charakteristische Form ihrer Lichtabsorptionskurven, die, abgesehen von der Lage im Koordinatensystem, den Kurven des „Pinacyanols“ und des „Indoleninrots“ außerordentlich ähnlich sind. Auf die bildliche Wieder-

¹⁾ Vgl. hierzu Skraup, Ann. Chem. 419, 1 (1919); Ber. 55, 1080 (1922).

gabe kann daher hier verzichtet werden.¹⁾ Wie bei allen übrigen Cyaninen tritt bei sehr niedrigen Schichtdicken eine Auflösung der an sich relativ schmalen Hauptbande in einen stärkeren, nach längeren Wellen zu gelegenen und in einen schwächeren, kurzwelligen Streifen in die Erscheinung. Die Lage dieser beiden typischen Banden des Thio- und des Oxocyanins, in $\mu\mu$ ausgedrückt, ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle, in der auch die zugehörigen Farbtöne auf tannierter bzw. „katanolierter“²⁾ Baumwolle nach der Ostwaldskala, sowie die „Persistenzen“ der Hauptbanden in alkoholischer Lösung aufgeführt sind.

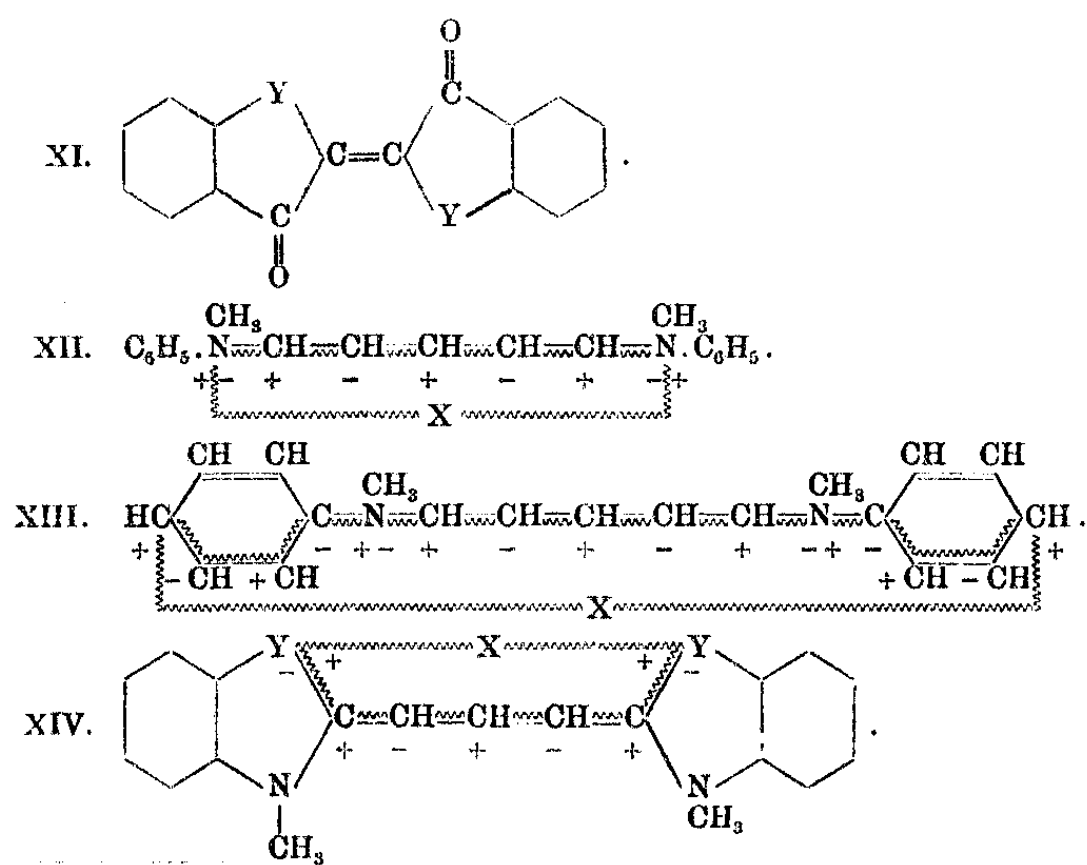
	Name des Farbstoffs	Ab- sorptions- maxima in C ₂ H ₅ OH $\mu\mu$	Farbton (nach Ostwald) einer etwa $\frac{1}{2}$ prozent. Aus- färbung auf tannierter (katanolierter) Baumwolle	Persistenzen, ausgedrückt durch die Anzahl der Schichtdicken-Millimeter, bis zu denen die Haupt- absorptionsbande einer 0,00001-normalen alkoho- lischen Lösung hindurch- dringt
1	1,5-Di-methylphenyl- amino-pentamethinium- bromid (XII)	etwa 460	etwa 12 (goldgelb)	etwa 40 mm
2	Oxazolgelb (III, Alk = CH ₃ , n = 1, X = J)	485; 456	etwa 13 (rötlichgelb)	„ 2 „
3	Indoleninrot (I, Y = $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$, Alk = CH ₃ , n = 1)	546; 512	etwa 34 (carminrot)	„ 1,8 „
4	Thiazolpurpur (II, Alk = CH ₃ , n = 1, X = J)	558; 526	etwa 41 (violettrot)	„ 2 „
5	Pinacyanol H H (I, Y = —C=C— , Alk = CH ₃ , n = 1)	607; 561	etwa 50 (ublau)	„ 1,5
6	Millasches gelbes Thiocyanin (II, Alk = C ₂ H ₅ , n = 0, X = J)	423; 400	? gelb	?

¹⁾ Die Kurven finden sich in der Dr.-Ing.-Dissert. von W. Meier, Ein Beitrag zur Kenntnis der Strepto-monovinyl-en-chino-, thio- und -oxo-cyanine; Dresden 1924. Die Kurven des Pinacyanols und des Indoleninrots sind Ber. 55, 3299 (1922) bzw. Ber. 57, 688 (1924) abgebildet

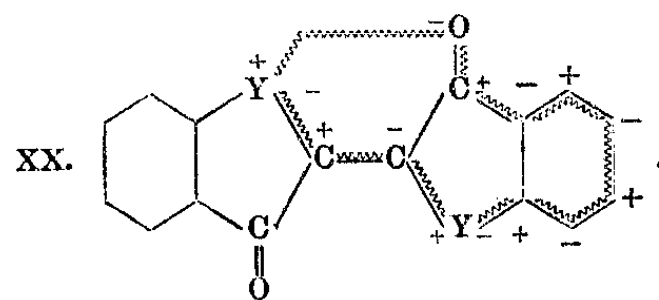
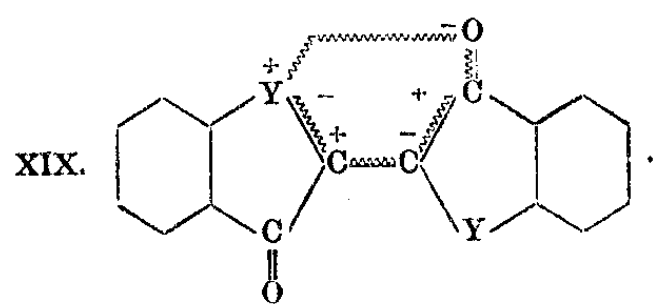
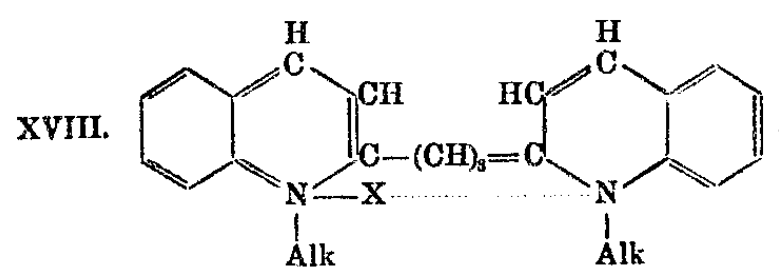
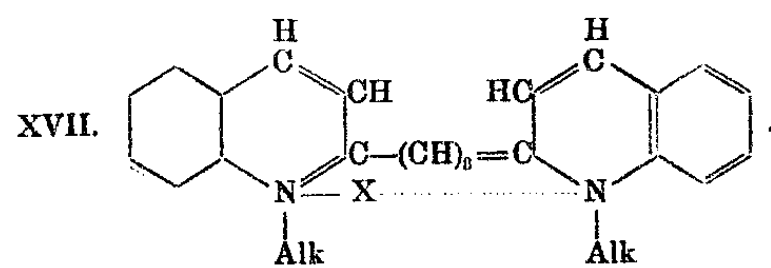
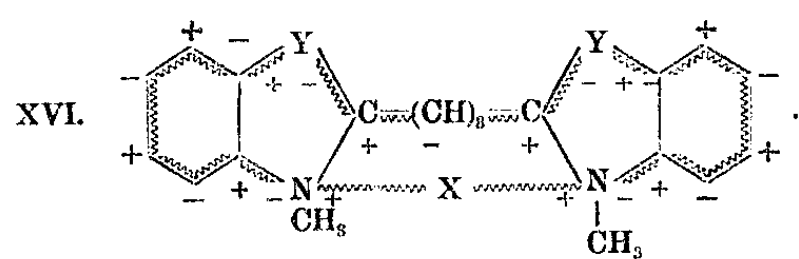
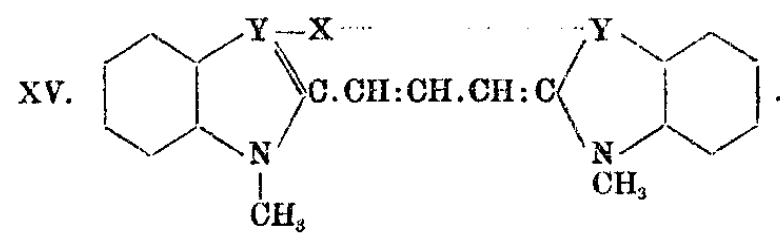
²⁾ Mit Katanol (By) präpariert.

Faßt man die Cyanine Nr. 2—5 als Derivate des bekannten einfachsten „offenen“ Pentamethinfarbstoffs XII (Nr. 1 obiger Tabelle¹⁾ auf, dessen Absorptionskurve im sichtbaren Teil des Spektrums nur eine einzige, ziemlich breite, unten abgeflachte Bande erkennen läßt, so ergibt sich, daß die Einführung der Klammer Y in den Farbstoff XII in allen bisher untersuchten Fällen folgendes bewirkt: 1. eine Auflösung jener breiten Bande des Pentamethinfarbstoffs in zwei scharfe Einzelbanden; 2. eine bedeutende, rund zwanzigfache Vergrößerung der „Persistenz“ und 3. eine mehr oder weniger beträchtliche positive Farbverschiebung. Letztere ist weitaus am größten bei der cyclo-Vinylengruppe (+147 $\mu\mu$, bezogen auf die Hauptabsorptionsbande des Pinacyanols); sie nimmt dann ab in der Reihenfolge: —S— (+98 $\mu\mu$), $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (+86 $\mu\mu$) und —O—. Durch die cyclo-Oxogruppe kommt nur noch eine ziemlich schwache bathochrome Wirkung von 25 $\mu\mu$ zustande.

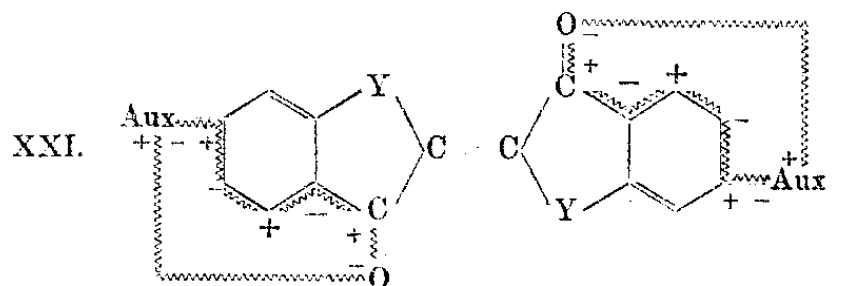
Formeltafel II.



¹⁾ Vgl. hierzu u. a. Ber. 57, 686 (1924).



Y = O; S; $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$; $\cdot\text{NR}$ usw.



Diese Farbverschiebungen erinnern auffallend an die Verhältnisse bei einer anderen bekannten Reihe von Farbstoffen, bei denen die gleichen Gruppen Y eine ganz parallel laufende Abwandlung der Lichtabsorption bedingen: Der Friedländersche Bis-naphthalin-indigo¹⁾ (XI; Y = —CH=CH—) ist blau, der von demselben Forscher herrührende Bis-thionaphthen-indigo (Thioindigo²⁾ (XI; Y = —S—) blaurot, der Fries-Störmersche Bis-cumaron-indigo³⁾ (Oxindigo) (XI; Y = —O—) gelb. Ein Bis- β,β -dimethylinden-indigo (XI; Y = $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ist zurzeit noch nicht bekannt. Aus Analogiegründen wird man für ihn reinrote Farbe voraussagen können, was durch synthetische Versuche bestätigt werden soll.⁴⁾

Zur Erklärung der eben geschilderten auffallenden Unterschiede in der bathochromen Wirkung der cyclischen Auxochrome Y sei folgendes ausgeführt: Wie der eine von uns früher⁵⁾ ganz kurz dargelegt hat, lassen sich die Absorptionskurven farbiger Verbindungen als die Resultanten derjenigen Einzelabsorptionskurven auffassen, die den intra- bzw. intermolekularen Schwingungen entsprechen, welche durch die vielerlei innerhalb der Substanz möglichen, mehr oder weniger lang ausgedehnten „Konjunktionssysteme“ mit ihren sich gegenseitig überschneidenden Kraftfeldern „ge-lockerter“ Valenzelektronen bedingt sind. Unter diesen Konjunktionssystemen tritt je nach dem besonderen Bau der Verbindung das eine oder das andere als Dominante hervor, ohne daß die übrigen ganz ausgeschaltet werden. Durch bestimmte

¹⁾ Monatsh. 29, 359 (1908); Ber. 41, 775 (1908).

²⁾ D.R.P. 177346; sowie u. a. Ber. 41, 775 (1908).

³⁾ Ber. 44, 124, 316 (1911); Ann. Chem. 405, 346 (1914).

⁴⁾ Sehr klare gemischte rhodaminartige Indol-inden-indigo-farbstoffe sind bereits im D.R.P. 285864 (By) beschrieben worden.

⁵⁾ Ber. 56, 1546 (1923).

Abwandlung der Konstitution kann es kommen, daß gewisse, vorher von untergeordneter Bedeutung gewesene längere Konjunktionssysteme in den Vordergrund treten, bzw. daß sich ganz neue herausbilden.¹⁾ Dann wird sich die Gesamtschwingung innerhalb der Verbindung infolge ausgedehnterer Übereinanderlagerung von Valenzelektronenkraftfeldern verlangsamen, was eine Verschiebung der Lichtabsorption nach längeren Wellen zur Folge haben muß. Umgekehrt können auch kürzere Konjunktionssysteme die Oberhand bekommen; dann ergeben sich hypsochrome Effekte.

Wird die Ausbildung gewisser Konjunktionssysteme von mittlerer Länge aus besonderen Gründen sehr weitgehend unterdrückt, so muß sich dies unter Umständen in einer Auflösung der Hauptabsorptionsbande (wenigstens bei niedrigeren Schichtdicken bzw. Konzentrationen) in zwei oder mehrere Banden kundtun.

Betrachtet man von diesem Standpunkte aus zunächst den „offenen“ Pentamethinfarbstoff XII (Nr. 1 obiger Tabelle), so ist seine Farbe in der Hauptsache durch das in der Formel mittels Zickzacklinien gekennzeichnete Konjunktionssystem bedingt, demgegenüber beispielsweise²⁾ die Wirkung des viel längeren, auf die Benzolkkerne übergreifenden Systems der Formel XIII ziemlich zurücktritt, wie sich u. a. daraus ergibt, daß rein aliphatische Pentamethinfarbstoffe mit Dialkylamino-gruppen bereits gelb sind. Man kann diese Verhältnisse mit W. v. Ismailski³⁾ auch kurz so zum Ausdruck bringen, daß

¹⁾ Das ist z. B. der Fall bei der Einfügung einer Vinyl- oder einer Azogruppe usw. in die Konjunktionskette. Auch Lösungsmittel können u. U. das Hervortreten längerer Konjunktionssysteme bewirken; die von Hantzsch als Solvatochromie bezeichnete Erscheinung dürfte damit zusammenhängen.

²⁾ Es ist nur eine der wichtigsten in Frage kommenden Nebenkonzunktionen herausgegriffen. Ganz allgemein besteht die Möglichkeit einer Konjunktion durch das Anion zwischen je zwei, in den Formeln XII, XIII, XIV, XVI, XIX, XX und XXI durch ein +-Zeichen markierten Stellen. Das Übergreifen der Konjunktion auf den Benzolkern ist durch die — in bezug auf Partialvalenzbetätigung — qualitativ ähnliche Natur einer zweiseitig gebundenen Oxo-, Thio-, Imidogruppe usw. mit einer Vinylengruppe bedingt.

³⁾ Vgl. die Dr.-Ing.-Dissertation von W. v. Ismailski, „Halo-chromie vom Standpunkte des elektronischen Konkurrenzprinzips, mit experimentellen Beiträgen über die Farbwirkung der Azomethingruppe

man sagt: Der durch die Zickzacklinien in der Formel sinnbildliche „Chromozustand“ ist beim Farbstoff XII vorwiegend auf den Pentamethinchromophor beschränkt.

Im Oxazolgelb lagert sich nun neben dieses Hauptkonjunktionssystem infolge der Einfügung der cyclo-Oxogruppe ein zweites, ganz eng damit verwandtes, weil ebenfalls eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette umfassendes System, nämlich das in der Formel XIV ($Y = O$) dargestellte, welches durch die „abfangende“ Wirkung der auxochromen cyclo-Oxogruppe auf Valenzlinien des Anions zustande kommt. [An sich könnte man ja für Oxazolgelb bzw. Thiazolpurpur mit demselben Rechte wie für Rhodamin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe auch die Oxonium- bzw. Thioniumformel (XV, $Y = -O-$ bzw. $-S-$) als Grenzform in Betracht ziehen.] Der gelbe Farbton wird also beim Oxazolgelb sozusagen von zwei Seiten her stabilisiert; daß er im Vergleich mit dem Ton des Farbstoffs XII noch eine gewisse Verschiebung nach Rot zu erfahren hat, liegt darin begründet, daß die cyclo-Oxogruppe auch eine, allerdings geringfügige „konjugierende Wirkung“¹⁾ nach dem Benzolkern hin ausüben kann, wodurch, wenn man nur den äußersten Grenzfall betrachtet, das sehr lange Nebenkonjunktionssystem XVI ($Y = O$) einen gewissen Einfluß erlangt. Da die „abfangende Wirkung“ einer cyclo-Oxogruppe, wie wir aus der Existenz zahlreicher recht beständiger Oxoniumsalze wissen, relativ groß ist gegenüber ihrer konjugierenden Wirkung, so ist eben der bathochrome Effekt nur gering. Gehen wir im Indoleninrot zur Dialkylmethylengruppe über — die

in cyclo- und streptostatischer Bindung“. Dresden 1913. Der Verf. hat den Inhalt dieser — auf Veranlassung des einen von uns (K.) entstandenen — Dissertation, die eine Fülle wertvollen Materials zur Frage der Beziehung zwischen Lichtabsorption und Konstitution enthält, während des Krieges in dem deutschen Lesern im allgemeinen leider nicht zugänglichen Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft veröffentlicht [Ж 47, 63, 1626 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 704; II, 251; Ж 50, 167 (1918); Chem. Zentralbl. 1923, III, 1356; Ж 50, 190 (1918); Chem. Zentralbl. 1923, III, 1357; Ж 52, 303 (1920); Chem. Zentralbl. 1923, III, 1357].

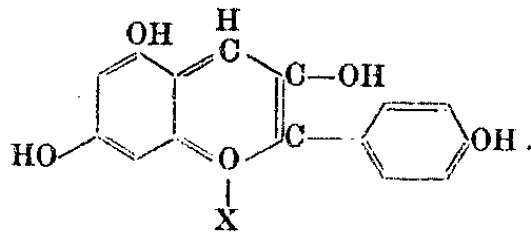
¹⁾ Die konjugierende Fähigkeit auxochromer Gruppen hat wohl zuerst A. Decker [Ber. 38, 2495 (1905)] klar erkannt, nächst dem H. Kauffmann [Ber. 46, 3792 (1913)]. Auch K. v. Auwers hat Ber. 47, 1284 (1917) auf Grund spektrochemischer Beobachtungen ähnliche Ansichten geäußert. Vgl. hierzu die Anmerkung 2 auf S. 335.

im Kauffmannschen Sinne, ebenso wie jede Methylgruppe, ein Auxochrom darstellt —, so ist bei ihr offenbar die „abfangende“, d. h. salzbildende Fähigkeit nur sehr wenig ausgeprägt; die konjugierende kommt stärker in Betracht.¹⁾ Das Ergebnis ist ein nach Reinrot verschobener Farbton.

Vom cyclischen Schwefel wissen wir, daß er in recht kräftigem Maße die Konjunktion mit benachbarten Kohlenstoffdoppelbindungen einzuhalten vermag, andererseits aber auch Thioniumsalze liefert. Das erstere Moment tritt offenbar beim Thiazolpurpur als das viel gewichtigere hervor; das Konjunktionssystem XVI ($Y = S$) gewinnt stark an Bedeutung gegenüber dem kurzen System in XIV ($Y = S$) bzw. in XII. Ergebnis: Der Farbton wird blaurot. Beim Pinacyanol endlich wird das lange Konjunktionssystem XVI ($Y = -CH=CH-$) weitaus am stärksten in Wettbewerb mit dem Pentamethinsystem des Stammsfarbstoffs XII treten, weil die konjugierende Wirkung der cyclo-Vinylengruppe ihre salzbildende, die zu einem Nebenkonjunktionssystem XIV ($Y = -CH:CH-$), d. h. zu einem Carboniumsalz, führen müßte, ganz sicher bedeutend übertrifft. Wir wissen ja aus zahlreichen Erfahrungen, daß konjugierte reine Kohlenstoffsysteme die Tendenz haben, sich über einen möglichst langen Weg hinweg zu erstrecken. Die blaue Farbe des Pinacyanols ist demnach nicht verwunderlich, und um sie mit einer der bisher üblichen unzulänglichen Strukturformeln einigermaßen zum Ausdruck zu bringen, sollte man eigentlich an Stelle des Bildes XVII eher das Bild XVIII wählen²⁾, obwohl dieses aus den früher mitgeteilten Gründen natürlich auch wieder zu extrem wäre.

¹⁾ Daß das C-Atom einer Methylgruppe ähnlich dem einer Aminogruppe — nur natürlich in viel geringerem Grade — noch über Restvalenzen verfügt, geht u. a. aus der neuesten Mitteilung Rabes [Z. f. angew. Chem. 37, 797 (1924)] hervor.

²⁾ Geradeso wie Willstätter [Ann. Chem. 408, 20 (1915)] für die Anthocyanidine eine orthochinoide Formulierung vorzieht; für das Pelargonidin beispielsweise die Formel:



Eine grundsätzlich ähnliche Erklärung wie bei den Cyaninen läßt sich auch für die Farbunterschiede der zum Vergleich herangezogenen indigoiden Farbstoffe (XI) geben. Je mehr die Gruppe Y in Konjunktion mit den Doppelbindungen der Benzolkern zu treten vermag, desto größer wird beispielsweise der Einfluß der in Formel XX dargestellten langen Konjunktion gegenüber der kurzen Konjunktion XIX zutage treten.

Die Feinstruktur (Formel XX) erklärt übrigens auch ohne weiteres die bekannte, merkwürdige, negative Farbverschiebung, welche durch ein Auxochrom in Parastellung zur Carbonylgruppe, in Metastellung zur cyclo-Imido-, cyclo-Oxo-, cyclo-Thiogruppe usw. in den betreffenden indigoiden Farbstoffen, wie beispielsweise dem „Purpur der Alten“ oder dem Helindonorange R (6,6'-Diäthoxy-bis-thionaphthen-indigo) hervorgerufen wird. Das lange Konjunktionssystem der Formel XX wird hierbei bis zu einem gewissen Grade gestört durch das viel kürzere System, welches sich unter Umgehung der cyclo-Imido- bzw. cyclo-Thiogruppe direkt zwischen jenem Auxochrom und der Carbonylgruppe ausbilden kann (vgl. XXI).

Auch bei zahlreichen anderen Farbstoffgruppen — es seien nur die Auramine, die Rhodamine, die Safranine und Thionine herausgegriffen — läßt sich durch solche Betrachtungen ein tieferes Verständnis für die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution gewinnen, was indessen an diesem Orte nicht ausgeführt werden kann.

Dagegen soll ein Punkt noch näher erörtert werden: die Auflösung der einen starken Bande des Pentamethinfarbstoffs XII in zwei Banden bei den 2,2'-Cyaninen. Dafür kann man eine Erklärung im Anschluß an die auf S. 335, Absatz 2 gemachte allgemeine Bemerkung gewinnen, wenn man sich an Hand der Formeln I bzw. XIV vergegenwärtigt, daß bei den Cyaninen alle diejenigen Konjunktionssysteme, an denen die 2- und 2'-Kohlenstoffatome als Endglieder beteiligt sind, nur in sehr geringem Grade — der seinerseits mit der besonderen Natur der Gruppe Y etwas variiert — zur Ausbildung gelangen können. Denn für die genannten C-Atome gibt es ja, im Gegensatz zu den entsprechenden des Farbstoffs XII, je zwei Möglichkeiten der Verteilung ihrer positiven Restvalenz auf benachbarte Auxochrome, mit anderen Worten bei ihnen kann ein direktes „Abfangen“ von Valenzlinien des Anions entsprechend weniger zustande kommen. Bei den Cyaninen werden

also die korrespondierenden Schwingungen mehr oder minder fehlen, was sich im Gesamtbild der Absorption durch eine Lücke zu erkennen gibt.

Beschreibung der Versuche.

A. Ausgangsmaterialien.

Das für die Darstellung des μ -Methylbenzothiazols nötige o-Amino-thiophenol wurde am vorteilhaftesten nach der Claaszschen¹⁾ Methode über das o,o'-Dinitrodiphenyl-disulfid hinweg erzeugt. Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Zinkstaub ließ es sich gut in die Thiazolbase überführen. Das Jodmethylat der letzteren (Schmp. 219°) bildet ebenso wie das bisher noch unbekannte Brommethylat (Schmp. 206°) farblose, wasser- und alkohollösliche Nadeln. Mit NaClO₄ erhält man aus diesen Salzen leicht das früher²⁾ kurz beschriebene charakteristische Perchlorat vom Schmelzpunkt 126°.

Methylenbase der N- α -Dimethyl-benzothiazolium-salze (α -Methylen-N-methyl-benzothiazolin) (IV).

Um diese Substanz schön krystallisiert zu erhalten, bedient man sich am besten des eben erwähnten, leicht ganz rein darstellbaren N- α -Dimethyl-benzothiazolium-perchlorats. 2 g dieses Salzes werden fein gepulvert in etwa 30 ccm Aceton suspendiert und dann mit 10 ccm etwa 40-prozentiger Natronlauge bei etwa 30° einige Minuten gut durchgeschüttelt. Die Acetonlösung wird dann im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Schicht nochmals mit einigen Kubikzentimetern Aceton extrahiert, worauf die vereinigten acetonischen Lösungen tropfenweise vorsichtig mit Wasser versetzt werden. Es fällt ein fast farbloser, zum Teil schön krystalliner Niederschlag aus, der sich durch Umkrystallisieren aus wenig Aceton oder Äther in prächtig glänzende, ganz farblose, anscheinend rhombische Tafeln vom Schmp. 166° verwandelt. Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, spielend

¹⁾ Ber. 45, 1029 (1912).

²⁾ Dies. Journ. [2] 102, 80 (1921).

leicht löslich in Säuren, und zwar in konzentrierten mit deutlich gelber Farbe, in verdünnten dagegen ganz farblos. Die meisten organischen Lösungsmittel nehmen sie leicht auf. Läßt man die Base längere Zeit an der Luft stehen, so färbt sie sich allmählich rosa; beim Erwärmen wird sie ziemlich schnell gelb und dann rot, bis sie schließlich zu einer carminroten Flüssigkeit schmilzt, die an verdünnte alkoholische Säure einen roten Farbstoff abgibt, dessen Absorption der des Thiazolpurpurs (vgl. die Tabelle auf S. 331) innerhalb der Fehlergrenzen gleicht. Der Farbstoff bildet sich auch in nicht unbeträchtlicher, aber zur Isolierung nicht ausreichender Menge beim längeren Erhitzen der Methylenbase mit Pyridin, mit Essigsäureanhydrid, mit Tetrachloräthan und insbesondere mit Nitrobenzol. Auch kalte Lösungen der Methylenbase (z. B. in Aceton) färben sich nach einigen Tagen tief blaurot infolge Bildung des gleichen Farbstoffs.

3,808 mg der im Vakuum bei 40° über CaCl_2 getrockneten, dabei bereits schwach gelb gewordenen Substanz gaben 9,294 mg CO_2 und 1,818 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}$:		Gefunden:
C	66,20	66,56 %
H	5,56	5,34 „

N- α -Dimethyl-benzoxazoliumsalze (V, $\text{Alk} = \text{CH}_3$).

Das Jodid entsteht als Rohprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man 15 g ganz reines μ -Methylbenzoxazol mit 30 g Jodmethyl 10 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Beim Umkrystallisieren ist sehr vorsichtig zu verfahren. Nimmt man Wasser, so wird das Salz infolge Hydrolyse fast völlig in das bereits bekannte¹⁾, in organischen Solvenzien leicht lösliche, bei 150° schmelzende, durch seine purpurrote FeCl_3 -Reaktion kenntliche 2-[Methyl-acetyl-amino]-1-oxybenzol (VI) umgewandelt. Auch in 90 prozent. Alkohol vollzieht sich diese Hydrolyse weitgehend. Man nimmt deshalb ganz absoluten Alkohol, bringt durch möglichst kurzes Kochen in Lösung und fällt schließlich das quartäre Salz durch wasserfreien Äther aus. Beim nochmaligen Umkrystallisieren

¹⁾ Soc. 83, 756 (1904).

aus ganz absolutem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen Nadelchen vom Schmp. 200° in einer Ausbeute von etwa 70%. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, in Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol und Chloroform, unlöslich in Äther.

0,1536 g gaben 0,1310 g AgJ.

Berechnet für $C_6H_{10}ONJ$:
J 46,18

Gefunden:
46,10 %.

Auf ähnliche Weise wurde auch ein Dimethylsulfataddukt in farblosen, bei 75° unscharf schmelzenden, sehr hygroskopischen Nadelchen erhalten.

B. Farbstoffe.

Thiazolpurpur = 1,1'-Dimethyl-strepto-monovinyl-2,2'-thiocyaninbromid bzw. -jodid (II, Alk = CH_3 , n = 1, X = Br bzw. J).

Das Bromid entsteht schon nahezu rein in einer Rohausbeute von mindestens 85%, wenn man 1 Mol μ -Methylbenzothiazol-brommethylat mit überschüssigem Orthoameisenester (etwa 2 Mol) in konzentrierter nitrobenzolischer Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150 — 160° erhitzt. Die Kondensation zu dem Farbstoff kann ebensogut mit Essigsäureanhydrid oder Pyridin als Lösungsmittel bewirkt werden. An Stelle von Orthoameisenester läßt sich mit gleichem Erfolge auch wasserfreies Natriumformiat verwenden. Die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle werden am besten aus Chloroform oder Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Im ersteren Falle erhält man feine, bronzeglänzende Nadelchen, in letzterem größere stahlblau schimmernde Nadeln, deren Schmelzpunkte identisch sind und bei 248° liegen. In äthylalkoholischer Lösung wurden Absorptionsmaxima bei 558 und 526 $\mu\mu$ festgestellt. Das 1,1'-Dimethyl-strepto-monovinyl-2,2'-thiocyaninbromid ist in heißem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich; in Chloroform und Pyridin, die den Farbstoff ebenfalls leicht aufnehmen, ist die Lösungsfarbe wesentlich bläulich; dabei tritt in diesen Solvenzien, besonders stark beim Abkühlen, eine ausgeprägte blutrote Fluoreszenz in die Erscheinung. Gegen Säuren ist der Farbstoff ziemlich resistent. Erst ein großer Überschuß konzentrierter Salzsäure ruft Ent-

färbung hervor; Essigsäure hellt kaum auf. Beim Verdünnen der farblosen salzsauren Lösung kehrt der rote Farbton zum großen Teil zurück. Gegen Alkalien ist eine Thiazolpurpurlösung nicht so unempfindlich, wie die des analogen blauen Chinocyanins. Durch längeres Kochen mit Natronlauge verblaßt das Rot der alkoholischen Lösung und geht in Gelb über. Vorsichtiger Säurezusatz läßt dann den roten Farbstoff nicht wieder entstehen. Er wird bei dieser Behandlung, offenbar infolge Aufspaltung des Thiazolringes, irreparabel zerstört. — Auf Baumwolle bzw. Viscoseseide, die mit gereinigtem, aus Essigester umgelösten „Katanol (By)“ gebeizt waren, erzeugten $\frac{1}{2}\%$ Farbstoff in wäßrigem Bade eine blaurote, klare Ausfärbung, die nach Ostwald ungefähr den Ton 41 aufwies. Tannierte Baumwolle wird ganz ähnlich, Seide dagegen wesentlich gelbstichiger angefärbt.

0,1205 g gaben 0,0540 g AgBr.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2S_2Br$:
Br 19,18

Gefunden:
19,07 %.

Das zugehörige Jodid, auf analoge Weise gewonnen, krystallisiert gleichfalls in kleinen, braunroten, glänzenden Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol bei 254° schmelzen. Die Lage seiner Absorptionsbanden ist die gleiche wie beim Bromid und nahezu dieselbe wie die des Millsschen „Carbothiocyanins“ (559 und 525μ).

Beinahe noch glatter zu erzeugen, weil schwerer löslich, ist das Perchlorat des Farbstoffs, das sich fast quantitativ aus dem Thiazoliumperchlorat mit o-Ameisenester bzw. Natriumformiat in Pyridinlösung bildet. Schmp. etwa 250° u. Z.

Oxazolgelb = 1,1'-Dimethyl-strepto-monovinyl-
2,2'-oxocyaninjodid (III, Alk = CH_3 , n = 1, X = J).

Dieser Farbstoff läßt sich dank seines vortrefflichen Krystallisationsvermögens sehr schnell gewinnen, wenn man eine Lösung von 2 g μ -Methyl-benzoxazol-jodmethylat und 1,5 g Ortho-ameisenester in 10 ccm Essigsäureanhydrid etwa 5 Minuten zum Kochen erhitzt. Die nach dem Abkühlen aus der gelben Lösung abgeschiedenen Krystalle kann man aus Chloroform oder Essigsäureanhydrid gut umkrystallisieren; sie stellen dann

scharlachrote Nadeln vom Schmp. 259° dar. Das so erhaltene Oxazolgelb ist recht gut löslich in warmem Wasser, doch erleidet es dabei partielle Zersetzung, wohl infolge hydrolytischer Sprengung des Oxazolringes. Alkohol löst leicht, desgleichen warmes Chloroform sowie heißes Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid. Alle Lösungen sind rein gelb gefärbt und zeigen mehr oder minder stark gelbgrüne Fluoreszenz. Besonders deutlich tritt diese an einer abgekühlten Essigsäureanhydridlösung hervor. Das Absorptionsspektrum einer äthylalkoholischen Lösung zeigt noch bei sehr geringer Konzentration zwei scharfe Banden, von denen die stärkere bei 485 $\mu\mu$, die schwächere bei 456 $\mu\mu$ liegt.

Gegen Säuren ist das Oxazolgelb noch etwas widerstandsfähiger als Thiazolpurpur. Durch Alkalien wird eine wäßrige Lösung ganz entfärbt, wobei der Farbstoff zerstört wird. — Die Ausfärbung auf katanolierter Baumwolle zeigt ein rötliches Gelb (etwa Ton 13).

0,0996 g gaben 0,0536 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N_3J$:
J 29,39

Gefunden:
29,09 %.

Unter gleichen Bedingungen wie oben läßt sich auch aus dem Dimethylsulfataddukt des μ -Methylbenzoxazols ein gelbes, in festem Zustande scharlachrote Nadeln vom Schmp. 267° darstellendes Oxocyanin gewinnen, das nach einer Schwefelbestimmung nicht das Methylsulfonat, sondern wahrscheinlich das Sulfat darstellt. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und zeigt dasselbe Absorptionsspektrum wie das Jodid.

Äthylester der Carbinolbase des Oxazolgelbs
= 1-[N-Methyl- α -äthoxy-oxazolinyl]-3-[N-methyl- α -oxazolinyliden]-propen-(1) (IX).

Diese Substanz bildet sich beim Hinzufügen von etwas mehr als 1 Äquivalent NaOH, gelöst in ganz absolutem Alkohol, zu einer warmen absolut alkoholischen Lösung des Oxazolgelbs. Es scheiden sich beim Erkalten zu Büscheln gruppierte, gelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Äther und absolutem Alkohol den Schmp. 212° zeigen. Sie sind sowohl in reinem, wie in alkalihaltigem Wasser un-

löslich. Die hellgelbe alkoholische Lösung wird durch Zusatz von HCl entfärbt, gibt aber mit alkoholischer Natronlauge die Gelbfärbung zurück. Der Körper wird also unter den geschilderten Umständen weder durch Säuren, noch durch Alkalien tiefgreifend verändert. Wegen der Alkaliunlöslichkeit kann nicht die zunächst zu erwartende, sicher leicht aufspaltbare Pseudobase VII vorliegen. Die Analyse weist auf deren Äthyläther hin.

1,585 mg gaben 0,1107 ccm N bei 21° und 768 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{23}O_3N_2$:	Gefunden:
N 8,0	8,14 %.

Die vorliegenden Untersuchungen hatten sich einer Unterstützung durch den van't Hoff-Fonds in Amsterdam zu erfreuen, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Die Arbeit wird fortgesetzt, insbesondere auch in der Richtung des synthetischen Aufbaus von Oxazolgelb und Thiazolpurpur aus o-Aminophenol bzw. -thiophenol durch Kondensation mit Glutaconsäureester, sowie in der bereits 1912 vorgezeichneten Richtung.¹⁾ Ferner wird der eine von uns sehr bald über höhere Vinylhomologe der genannten Farbstoffe sowie der analogen Indo- und Chinocyanine berichten.

¹⁾ König, dies. Journ. [2] 85, 518 (1912).

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut
Hamburg, Universität.

Schüttelbirne zum Eindampfen stoßender Flüssigkeiten
bei vermindertem Druck.

Von

Hans Schmalfuß und Hans Werner.

(Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

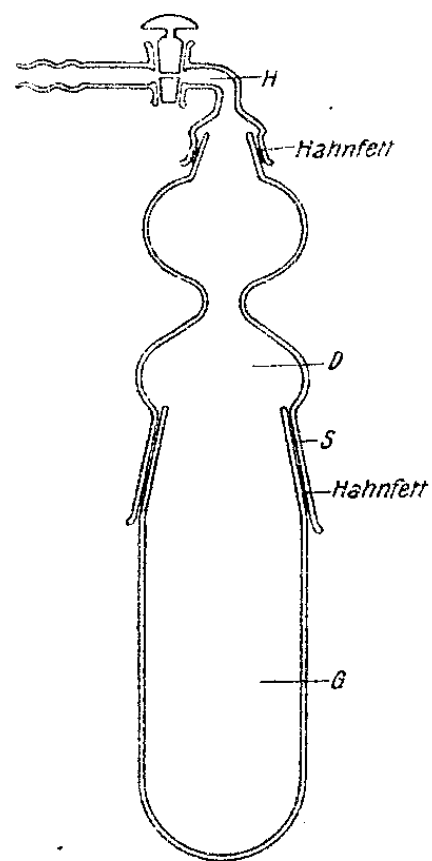
Scheiden sich beim Einengen einer Lösung Teile des gelösten Stoffes aus, so ist es oft recht schwierig, bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck weiter einzudampfen. Wir verwenden in diesen Fällen die abgebildete Schüttelbirne, die ein müheloses Arbeiten gestattet.

Das zylindrische Gefäß *G* mit rundem Boden nimmt das Gemisch auf. Der aufgeschliffene Deckel *D* besteht aus einer halben und einer darüber befindlichen ganzen Hohlkugel. *G* und *D* sind aus schwer schmelzbarem, dickwandigem Glas gefertigt. Mittels des Hahnschliffes *H* aus gewöhnlichem Glas verbinden wir den Apparat mit der Pumpe. Die eigenartige Form des Schliffes *S*¹⁾ gestattet es, ihn so einzufetten²⁾, daß die Substanz nicht mit dem Schmiermittel in Berührung kommt, und die Birne auch nach dem Erhitzen noch gut geöffnet werden kann. Da der Apparat geschlossen ist, werden auch alle übrigen Verunreinigungen ferngehalten, die beim Abdampfen in offenen Schalen Zutritt haben.

¹⁾ Der Schliff wurde auf Grund der Erfahrungen des Glasbläfers A. Salzmann wie angegeben ausgeführt.

²⁾ Folgendes Hahnfett bewährte sich hier wie auch in anderen Fällen besonders gut: 4 Teile Kolophonium, 3 Teile Bienenwachs, 6 Teile Vaseline werden in einer Porzellanschale über freier Flamme zusammengeschmolzen. Für höhere Temperaturen kommt Graphit als Dichtungsmittel in Frage.

Natürlich lassen sich auch alkalische und saure Flüssigkeiten in der Birne eindampfen.



$\frac{1}{4}$ der natürl. Größe.

Als Bad dient eine Blechbüchse, die mit der Heizflüssigkeit beschickt wird. In ihren Deckel sind mittels Korken ein Rückflußkühler oder ein Steigrohr für die Dämpfe der Heizflüssigkeit, ferner ein Thermometer und die Birne selbst befestigt. Das Ganze ist an einer Schüttelmaschine montiert, die auch die Heizflamme trägt. Kautschukschläuche verbinden die Birne mit der Gas-, Wasser- und Saugleitung.

In dem Apparat verdampfen z. B. 100 ccm Wasser bei einer Badtemperatur von 100° in 50 Minuten.

Durch das Schütteln entstehen stets neue Oberflächen. Auch werden die Dämpfe besonders schnell abgesogen. Ein Siedeverzug kann nicht auftreten. Selbst

harte Krystallkrusten lassen sich durch die weite Öffnung leicht aus der Birne herausholen.

Bei den ausgeführten Versuchen wurden wir von Herrn cand. rer. nat. H. P. Müller unterstützt.

6967
 Schmalfuß u. Werner

B-9982

Apparatives aus dem Laboratorium.

Von

Wilhelm Steinkopf.

[Aus dem organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 29. Januar 1925.)

Darstellung von Bromcyan: Von Walter Ohse. Bei der umfangreichen synthetischen Verwendung, die Bromcyan heute findet [z. B. Überführung tertiärer Amine in Dialkylcyanamide bzw. Aufspaltung cyclischer Amine¹⁾; Darstellung von Oxyaldehyden²⁾; von Kakodylcyaniden aus tertiären Arsinen³⁾; Bromierung der verschiedensten Verbindungen⁴⁾ usw.], ist vielleicht eine bequeme Versuchsanordnung nicht ohne Interesse, die gestattet, die Scholl'sche Darstellungsweise⁵⁾ so durchzuführen, daß sie nicht, wie Rosenmund in Houben-Weyl's Methoden der organischen Chemie IV, 7 schreibt, „bei seinen fürchterlichen Eigenschaften eine recht unangenehme Operation ist, um so mehr, als infolge des nahe beieinanderliegenden Siede- und Erstarrungspunktes beständig die Gefahr einer Verstopfung des Destillierapparates droht“, sondern daß sie zu einer völlig sicheren, selbst ohne Abzug in keiner Weise belästigenden Methode geworden ist.

Wir verwenden als Reaktionsgefäß ein weithalsiges Pulverglas von etwa 1 Liter Inhalt, das in seinem dreifach durchbohrten Stopfen Rührer, Thermometer und Tropftrichter trägt. Durch das Rühren gestaltet sich die Zugabe der Cyankalium-

¹⁾ Scholl u. Nörr, Ber. 33, 1550 (1900); v. Braun und Mitarbeiter. Zusammenstellung der umfangreichen Literatur: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., IV, 323 ff.

²⁾ P. Karrer, Helv. chim. acta 2, 89 (1919).

³⁾ Steinkopf u. Mitarbeiter, Ber. 54, 841, 848, 1024, 2792 (1921); 55, 2597 (1922).

⁴⁾ Steinkopf, Ann. Chem. 430, 78 (1923).

⁵⁾ R. Scholl, Ber. 29, 1822 (1896).

lösung zum Brom fast zu einer Titration, wobei man am Farbumschlag scharf den Punkt erkennt, an dem sich alles Brom umgesetzt hat. Zur Trennung des Bromcyans von Wasser und Nebenprodukten wird der Stopfen gegen einen anderen, der entsprechend Fig. 1 mit einem weiten T-Rohr versehen ist, ausgewechselt. Dieses T-Rohr wird, durch eine Asbestrinne geschützt, durch den Brenner schwach erwärmt. Der Reaktionskolben befindet sich in einem auf 70—80° erwärmten Wasserbade. Dadurch verhindert man das Festwerden des Bromcyans im T-Rohr und damit jede Gefahr der Verstopfung. Das Brom-

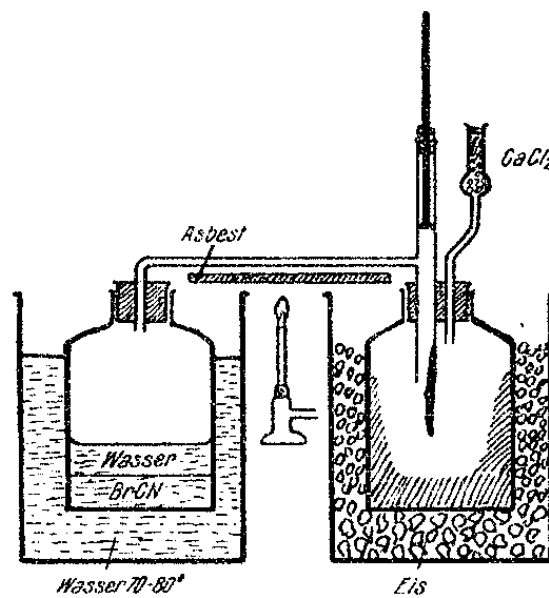


Fig. 1.

cyan destilliert in die Vorlage (ebenfalls ein weithalsiges Pulverglas) über, wo es durch Eis gekühlt wird. Belästigungen treten nicht auf; eventuell kann das aufgesetzte Chlorcalciumrohr mit Hilfe eines Trichters von der Saugpumpe aus entlüftet werden. Der in dem vertikalen Teile des T-Rohres in einem gut gefetteten Stopfen leicht gleitend angebrachte, am unteren Ende mit einer möglichst scharfkantigen Abplattung versehene Glasstab dient zum Entfernen des Bromcyans, falls es im unteren Teile des T-Rohres schon erstarren sollte.

Zur Erzielung eines völlig trockenen Präparats dient die in Fig. 2 wiedergegebene Apparatur, deren Wirkungsweise ohne weiteres aus der Figur hervorgeht. Da man durch Destillieren

über Chlorcalcium nie ein völlig trockenes Produkt erhält¹⁾, ist noch ein mit lockerem Natriumdraht beschicktes Rohr eingeschaltet. Dies braucht nur im Anfang erwärmt zu werden; die bei der Feuchtigkeitsbindung entwickelte Wärmemenge genügt dann, das Bromcyan flüssig zu halten. Nur bei sehr unvorsichtiger Arbeitsweise, insbesondere bei schlechter Vortrocknung durch das Chlorcalcium, kann es unter Umständen zu Entzündungen kommen. Mit dieser Apparatur wird Bromcyan seit Jahren im hiesigen Institut in großen Mengen meist nicht einmal unter dem Abzuge mit bestem Erfolge dargestellt.

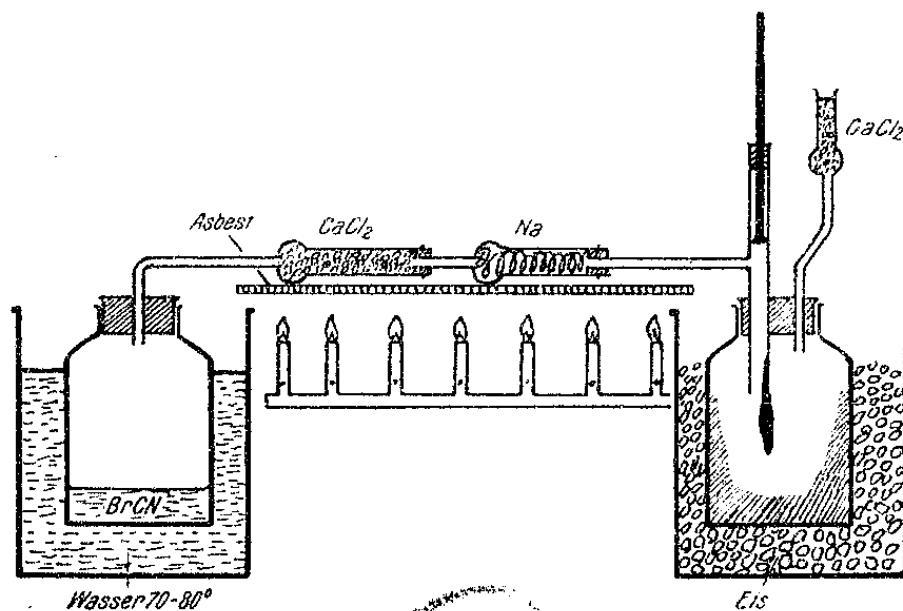


Fig. 2.

Vakuumdestillation leicht erstarrender Substanzen:
 Von Kurt Buchheim. Vorrichtungen, um das Erstarren höher schmelzender Körper bei der Vakuumdestillation im Ansatzrohr des Destillierkolbens zu verhindern, sind mehrere angegeben, die aber meist, wie der von Bloch und Höhn²⁾, sehr kompliziert sind. Die von Bredt und v. d. Maaren-Jansen³⁾ beschriebene elektrische Heizvorrichtung, bei der der Heizkörper sich, in ein Glasrohr eingeschmolzen, in dem Destillierrohr befindet, verengt dessen Volumen unbequemer Weise

¹⁾ Steinkopf u. J. Müller, Ber. 54, 845 (1921).

²⁾ Bloch u. Höhn, Ber. 41, 1979 (1908).

³⁾ Bredt u. v. d. Maaren-Jansen, Ann. Chem. 366, 354 (1909).

und benötigt zudem einen Destillierkolben besonderer Form. C. J. Hansen¹⁾ führt eine Platinschlange in das Destillierrohr, dessen Zuleitungen er bei Verwendung einer Bredtschen Vorlage in der Nähe des Kolbenhalses einschmilzt und bei Benutzung einer Brühlschen Vorlage durch den seitlichen Gummistopfen herausführt. Abgesehen von der Gefahr, die beim Einschmelzen des Platindrahtes in den hochehitzten Kolbenhals besteht, kommen die Dämpfe des Destillats hier unmittelbar mit dem Heizdraht in Berührung, und da dieser stets höher erhitzt werden muß als bis zu der Temperatur, die man im Destillationsrohr erreichen will, liegt die Möglichkeit der Überhitzung des Destillats vor.

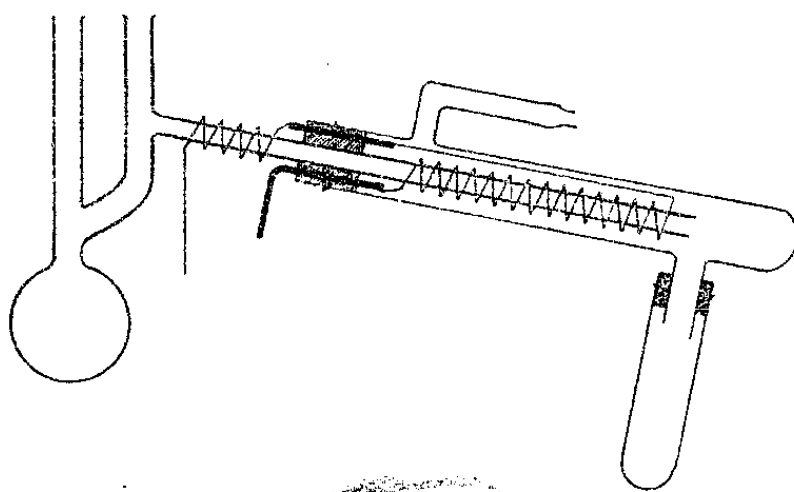


Fig. 3.

Viel einfacher und unter Vermeidung der angeführten Übelstände läßt sich das Ziel erreichen, wenn über das Destillationsrohr in der in Fig. 3 gezeichneten Weise eine Spirale aus Nickelindraht von etwa 0,5 mm Durchmesser geführt wird, die an den durch den Gummistopfen gesteckten, etwa 2 mm starken Kupferdrähten angelötet ist. Diese werden zweckmäßig verzinnt, da Kupfer infolge Oxydation leicht zu Undichtigkeiten Veranlassung gibt. Für die meisten Fälle genügt zum Heizen ein 12 Volt Akkumulatorenstrom mit Regulierwiderstand. Ein Erstarren des Destillats im Stopfen wird dadurch vermieden, daß es schon vor demselben erhitzt wird. Die Einrichtung

¹⁾ Houben-Weyl, a. a. O. I, 570.

läßt sich an jedem Kolben und an den meisten gebräuchlichen Vakuumvorlagen anbringen.

Extraktion im Soxhlet bei höherer Temperatur:
Von Kurt Buchheim. Der im organischen Laboratorium so beliebte Soxhletapparat hat in seiner eigentlichen Form den Nachteil, daß das Lösungsmittel bei verhältnismäßig niedriger Temperatur auf das Extraktionsgut einwirkt. Der Behebung dieses Übelstandes verdanken die Modifikationen nach Clausnitzer und nach Rademacher¹⁾, bei denen sich das Heberrohr im Innern des Dampfmantels befindet, ihre Entstehung. Auch durch Neukonstruktionen (z. B. der bekannte Apparat von Graefe, ferner von Warren²⁾, sowie neuerdings von Schmalfuß und Werner³⁾ hat man diesen Umstand vermieden. In einfachster Weise kann man aber auch den eigentlichen Soxhletapparat zu einem schnellextrahierenden gestalten, indem man ihn einschließlich des außen befindlichen Heberrohres mit einer Lage dünnen Asbestpapiers umgibt und dann etwa 0,5 mm starken Nickelindraht in 3—6 weiten Windungen um ihn herumwickelt. Mit einer 12 Volt-Leitung und Regulierwiderstand läßt sich dann leicht die Erwärmung so regeln, daß die Extraktion bei einer dem Siedepunkte des Lösungsmittels sehr nahe liegenden Temperatur erfolgt.

¹⁾ P. Rademacher, Chem.-Ztg. 26, 1177 (1902).

²⁾ Warren, Chem. News 93, 228 (1906).

³⁾ Schmalfuß u. Werner, dies. Journ. [2] 108, 355 (1924).

Berichtigung.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 25. Februar 1925.)

Herr F. Mayer machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß die von K. Möller und mir dargestellte α -Methyl- β -naphthoesäure¹⁾ und ihr Äthylester bereits von ihm und O. Schnecko beschrieben worden sind.²⁾ Das Versehen ist darauf zurückzuführen, daß die Dissertation von Herrn Möller bereits im Jahre 1922 abgeschlossen war, und ich bei der Anfertigung des Auszuges leider versäumte, die inzwischen erschienene Literatur auf etwa in Betracht kommende Veröffentlichungen durchzusehen. Übrigens stimmen die beiderseitigen Angaben, abgesehen davon, daß Mayer und Schnecko den Ester nicht nur als Öl, sondern auch in festem Zustande (Schmp.: 27—28°) erhielten, vortrefflich überein.

Ich benutze diese Gelegenheit, um gleichzeitig einen Druckfehler in unserer Arbeit zu berichtigen. In der ersten Zeile des experimentellen Teils (S. 137) muß es, wie aus dem folgenden Text ersichtlich, statt γ -Phenyl-butylalkohol γ -Phenyl-propylalkohol heißen.

¹⁾ Dies. Journ. [2] **109**, 147 f. (1925).

²⁾ Ber. **56**, 1410 (1923).

Über die Oxydation von Diphensuccindandion-9,12 zu Phthalsäure und Benzil-o,o'-dicarbonsäure.

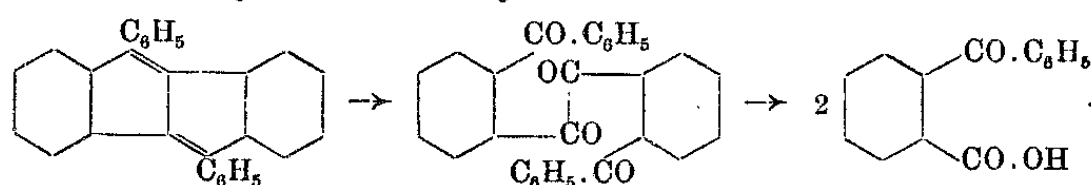
Von

K. Brand und O. Loehr.

(VII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

Bei der Oxydation von 9,12-Diphenyl-diphensuccindandien-9,11 mit Eisessig-Chromsäure erhielten Brand und Ludwig¹⁾ in sehr guter Ausbeute o,o'-Dibenzoyl-benzil und bei weitergehender Oxydation o-Benzoyl-benzoesäure:



Der erste Teil dieser Oxydation, also die Bildung von o,o'-Dibenzoyl-benzil, ist um so bemerkenswerter, als er uns bei der Oxydation aller bisher untersuchter Diaryl-diphensuccindadiene-9,11 begegnete.²⁾

Da die Konstitution des Diphensuccindandions-9,12 bisher nur mit seinem Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin — Bildung eines Dioxims und eines Diphenyldihydrazons — von Roser³⁾ begründet und durch den Verlauf der oxydativen Spaltung von 9,12-Diaryl-diphensuccindadienen-9,11, die aus dem Diphensuccindandion-9,12 gewonnen wurden, gestützt wurde, schien uns ihre endgültige Festlegung durch Abbau des Diphensuccindandions-9,12 selbst wünschenswert.

Diphensuccindandion-9,12 ist gegen chemische Agenzien recht beständig, es kann sogar aus kochender konzentrierter

¹⁾ Ber. 53, 809 (1920).

²⁾ Brand u. Hoffmann, Ber. 53, 815 (1920); vgl. auch Brand gemeinsam mit Ludwig und Berlin, sowie Brand und Krey, dies. Journ. [2] 110. Bd.

³⁾ Ann. Chem. 247, 153 (1888).

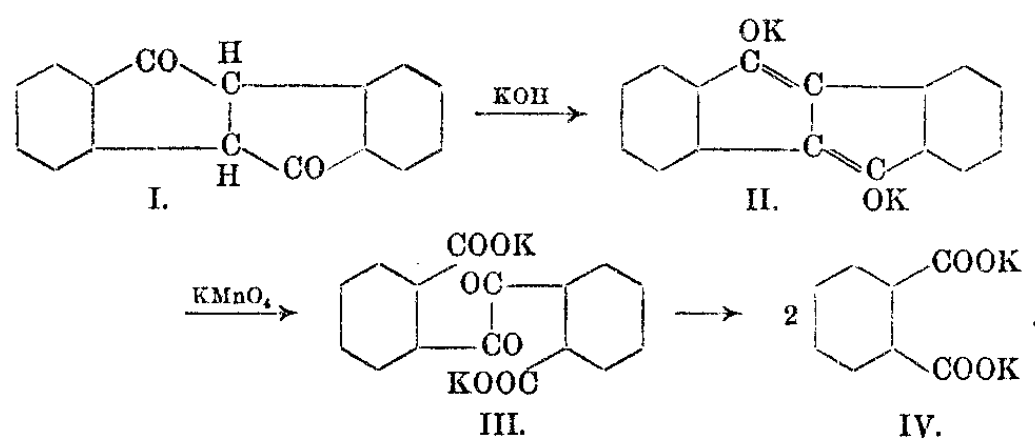
Salpetersäure umkrystallisiert werden. Nur bei sehr langem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure wird es in Benzil-o,o'-dicarbonsäure (III) und Phthalsäure (IV) aufgespalten, und zwar herrschte bei den von uns gewählten Bedingungen letztere vor. Vanadinpentoxyd¹⁾ scheint die Oxydation durch Salpetersäure wohl zu beschleunigen, ohne aber deren Ergebnis wesentlich zu beeinflussen. Mit und ohne Vanadinpentoxyd wurde bei der Oxydation mit Salpetersäure in geringer Menge nebenbei eine Verbindung vom Schmp. 236° erhalten, deren Natur uns noch unbekannt ist und deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_8O_6$ oder aber $C_{32}H_{14}O_{12}$ entspricht.

Der Spaltung durch Eisessig-Chromsäuregemisch, das sich zur Herstellung der o,o'-Diaroyl-benzile so gut bewährt hatte, setzte das Diphensuccindandion-9,12 selbst in der Hitze größten Widerstand entgegen. Dagegen wurde es beim Kochen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung glatt in Benzil-o,o'-dicarbonsäure (III) verwandelt, die in einer Ausbeute von 81% — berechnet auf rohe Säure vom Schmp. 245—250°²⁾, je nach

¹⁾ A. Naumann, Moeser u. Lindenbaum, dies Journ. [2] 75, 146 (1907).

²⁾ Der Schmelzpunkt der rohen Benzil-dicarbonsäure konnte sehr leicht durch Reinigung auf den richtigen Grad 273° gebracht werden. Die Säure wurde schon bei der Oxydation von verschiedenen anderen Ringverbindungen, namentlich von Graebe und seinen Mitarbeitern erhalten, so aus Chrysochinon, Chrysoketon, Naphthoyl-o-benzoesäure, Benz-1,2-anthrachinon, Dinaphthyl-diehinon, 2-o-Aldehydo-3-p-dimethyl-amino-2,3-diphenylindon. Bei der Oxydation von Chrysochinon rechnen Graebe und Hönlgsberger mit der Möglichkeit, daß Benzildicarbonsäure über das inzwischen von Brand und K. O. Müller dargestellte Diphensuccindandion entsteht. Benzil-o,o'-dicarbonsäure wird am bequemsten erhalten aus Diphthalyl und Abkömmlingen des Diphthalyls z. B. Diphthalyl-lactonsäure. Ador, Ann. Chem. 164, 236 (1872); Graebe u. Schmalzigaug, Ann. Chem. 228, 132 (1885); Graebe u. Dobreff, Ann. Chem. 239, 65 (1887); Graebe u. Juillard, Ann. Chem. 242, 221 (1887); Graebe u. Hönlgsberger, Ann. Chem. 311, 265 (1900); Graebe u. Peter, Ann. Chem. 340, 255 (1905); vgl. auch Scholl u. Schwinger, Ber. 44, 2992 (1911); Kom, Ber. 17, 3019 (1884); Gabriel u. Leupold, Ber. 31, 2646 (1898); Thiele u. Weitz, Ann. Chem. 377, 5 (1910); Weitz, Ann. Chem. 418, 1 (1919); Hantzsch u. Schwiete, Ber. 49, 213 (1916). Der Schmelzpunkt der rohen Benzil-o,o'-dicarbonsäure wurde von den genannten Forschern teilweise auch nicht höher, ja sogar niedriger gefunden als von uns. Auf die Bildung von Benzil-o,o'-dicarbonsäure bei der Oxydation von Dibenzyliden-diphensuccinden, welche Brand und K. O. Müller beobachteten, sei hingewiesen.

dem Arbeitsgange — entstand. Zunächst fällt auf, daß Diphen succindandion der Einwirkung von Chromsäure widersteht, während die im allgemeinen viel milder wirkende neutrale Kaliumpermanganatlösung glatte Aufspaltung des Indenring systems bewirkt. Bedenkt man aber, daß Diphen succindandion-9,12 (I) sich in Alkali mit oranger Farbe löst und zwar fraglos unter vorherigem Übergang in die Dienolform, also unter Bildung von Alkalisalzen des 9,12-Dioxy-diphen succindadiens-9,11 (II), so wird die verschiedene Wirkung von Chromsäure und Kaliumpermanganat verständlich. Alkalisalze des 9,12-Dioxy-diphen succindadiens-9,11 (II), zu deren Bildung wohl in der während der Oxydation alkalisch werdenden Kaliumpermanganatlösung die Bedingungen gegeben sind, nicht aber in Chromsäure-Eisessiglösung, bieten an den Doppelbindungen sicherlich dem Oxydationsmittel bessere Angriffspunkte als das „gesättigte“ Diphen succindandion-9,12 (I), welches in der Eisessiglösung vorliegt. Der Übergang von Diphen succindandion-9,12 in Benzil-o,o'-dicarbonsäure (III) unter dem Einfluß von Kaliumpermanganatlösung entspricht also durchaus der Spaltung von 9,12-Diaryl-diphen succindadienen-9,11 in o,o'-Diaroyl-benzile — vgl. o. — und dürfte am besten folgendermaßen zu formulieren sein:



Im Einklang mit unserer Auffassung steht die Beobachtung von Reimer¹⁾, nach der die Diphenylbernsteinsäure, die im Gegensatz zum Diphen succindandion auch in alkalischer Lösung ihren „gesättigten Charakter“ beibehält, von Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird.

¹⁾ Ber. 14, 1802 (1881).

Durch den von uns festgestellten Oxydationsverlauf des Diphensuccindandions ist nicht nur die von Roser angenommene Konstitution des Diphensuccindandions bestätigt worden, sondern es ist auch wahrscheinlich gemacht, daß in dessen orangefarbigem, alkalischen Lösungen Salze des 9,12-Dioxydiphensuccindadiens-9,11 Träger der Farbe sind.

Oxydation von Diphensuccindandion mit Salpetersäure.

a) 5 g Diphensuccindandion wurden mit 15 ccm konzentrierter Salpetersäure ($D. = 1,4$) 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach 2 Stunden schied die Lösung einen gelblichweißen Niederschlag aus, der nach dem Erkalten auf dem Goochtiigel abgesaugt, auf Ton abgepreßt und getrocknet wurde. Er wog 5 g und schmolz unter Zersetzung bei 180 bis 183°. Ein Teil des Niederschlages wurde aus viel Eisessig umkrystallisiert und schmolz dann bei 273°, bestand also aus Benzil-o,o'-dicarbonsäure. Die Hauptmenge des Niederschlages wurde erst mit Alkohol ausgekocht und dann mit wenig Eisessig erhitzt. Das vom ungelösten Anteil erhaltene Filtrat schied beim Erkalten farblose Blättchen ab, die bei 230° unter vorheriger Gelbfärbung sinterten und bei 236° unter Zersetzung schmolzen. Sie sind unlöslich in Soda, teilweise löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. Der in Eisessig ungelöste Anteil erwies sich als Benzil-o,o'-dicarbonsäure.

b) 5 g Diphensuccindandion wurden mit 15 ccm konzentrierter Salpetersäure ($D. = 1,4$) und einigen Körnchen Vanadinpentoxyd 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktion verlief genau so wie beim ersten Versuche. Die nach dem Erkalten mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde von dem ausgeschiedenen Niederschlage abgesaugt und letzterer mit kochendem Wasser ausgezogen. Das wäßrige Filtrat schied beim Erkalten feine weiße Blättchen — 3,6 g — vom Schmp. 199° ab, die als Phthalsäure erkannt wurden. Von konzentrierter Schwefelsäure wurden sie in das bei 128° schmelzende Phthalsäureanhydrid übergeführt, gaben mit Anilin saures phthalsaures Anilin vom Schmp. 155°¹⁾ und mit Resorcin die Fluoresceinreaktion.

¹⁾ Graebe, Ber. 29, 2803 (1896).

Der in heißem Wasser unlösliche Rückstand schmolz bei 232° u. Z. und gab mit Sodalösung ein Filtrat, das auf Zusatz von Salzsäure 0,25 g von bei 269° schmelzender Benzil-o,o'-dicarbonsäure — aus viel Eisessig umkrystallisiert! — fallen ließ. Der in Sodalösung unlösliche Rückstand — 0,4 g — gab nach dem Auskochen mit Alkohol aus heißem Eisessig die schon unter a) erwähnten Blättchen vom Schmp. 236° . Die Verbindung ist frei von Stickstoff, ihre Analyse stimmt annähernd auf die Formeln $C_{16}H_8O_6$ oder $C_{32}H_{14}O_{12}$.

0,1302 g gaben 0,3086 g CO_2 und 0,0292 g H_2O .

0,1794 g „ 0,4236 g CO_2 „ 0,0378 g H_2O .

Gef. C 64,7 und 64,5; H 2,5 und 2,4 %.

Wir hoffen, die Natur der Verbindung noch aufklären zu können.

Einwirkung von Chromsäure auf Diphensuccindandion-9,12.

a) Aus 3,5 g Diphensuccindandion, die mit 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt worden waren und nach Zusatz von 2 g Chromsäureanhydrid 9 Wochen lang sich selbst überlassen wurden, konnte nur unverändertes Diphensuccindandion — 2,8 g — erhalten werden.

b) Auch aus einer mit Chromsäureanhydrid versetzten und am Rückflußkühler gekochten Lösung von Diphensuccindandion in Eisessig konnte selbst nach fünfstündiger Einwirkung der Chromsäure nur unverändertes Diphensuccindandion erhalten werden.

Oxydation von Diphensuccindandion-9,12 mit Kaliumpermanganat zu Benzil-o,o'-dicarbonsäure.

5 g Diphensuccindandion wurden mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser am Rückflußkühler bis zur Entfärbung gekocht. Der abfiltrierte Brauneinschlamm, der noch einige Kryställchen von unverändertem Diphensuccindandion enthielt, wurde noch mehrmals mit Wasser ausgekocht und die mit dem ersten vereinigten Filtrate so weit als möglich eingedampft. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit ein weißer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen, Waschen mit heißem

Wasser und Trocknen 5,1 g wog, den Schmp. 245—250° zeigte und sich als noch nicht ganz reine Benzil-o,o'-dicarbonsäure erwies. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus viel Eisessig schmolz die Benzil-o,o'-dicarbonsäure bei 271°.

0,1268 g gaben 0,2982 g CO₂ und 0,0388 g H₂O.

Berechnet für C₁₈H₁₀O₆:

C 64,4
H 3,3

Gefunden:

64,2 %
3,4 „

Das von der mit Salzsäure ausgefällten Benzil-o,o'-dicarbonsäure abgesaugte Filtrat lieferte einen Ätherauszug, der 0,1 g Phthalsäure hinterließ (Fluoresceinreaktion).

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Benzil-o,o'-dicarbonsäure in den farblosen lactoiden und den gelben ketoiden Diäthylester übergeführt. Ersterer wurde erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Lösung von 0,5 g Benzildicarbonsäure in 50 ccm Alkohol und Fällen der filtrierten Lösung nach 8 Stunden langer Einwirkung mit Wasser. Der farblose, mit Sodalösung gewaschene Niederschlag wurde erst aus Alkohol, dann nochmals aus Alkohol und Chloroform umkrystallisiert. Er war rein weiß und zeigte den angegebenen Schmelzpunkt von 174°. ¹⁾ Zur Herstellung des ketoiden Esters wurde konzentrierte Ammoniakflüssigkeit mit einem Überschuß roher Benzildicarbonsäure geschüttelt, die ungelöste Säure abfiltriert, das Filtrat vorsichtig eingeengt und nach dem Erkalten mit konzentrierter Silbernitratlösung versetzt. Der abgesaugte weiße Niederschlag von benzildicarbonsaurem Silber wurde nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. 2 g des Silbersalzes wurden mit 15 ccm Äthylalkohol und 2 g Jodäthyl 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, die entstandene gelbe Lösung noch heiß filtriert und der beim Erkalten abgeschiedene Ester abgesaugt. Der ketoide Benzil-o,o'-dicarbonsäure-diäthylester wurde in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 155° und den anderen beschriebenen Eigenschaften erhalten. ¹⁾

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Graebe u. Juillard, Ann. Chem. 242, 221 (1887); Graebe u. Hönigsberger, Ann. Chem. 311, 265 (1900); Hantzsch u. Schwiete, Ber. 49, 213 (1916).

Über Dinitro-diphensuccindandion-9,12.

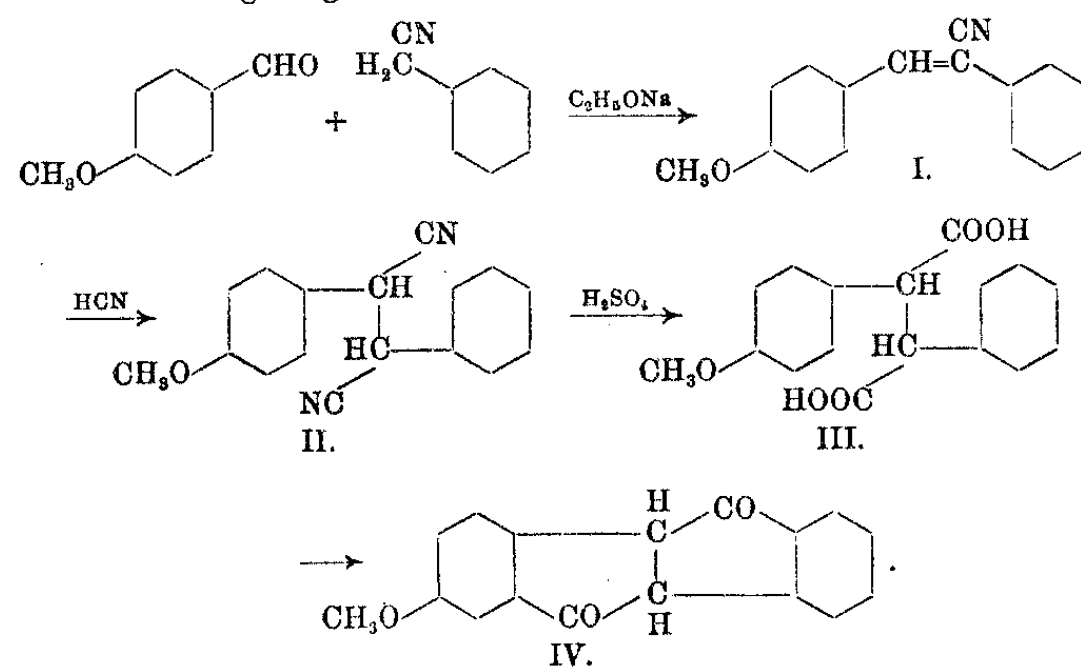
Von

K. Brand und O. Loehr.

(VIII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindenreihe.)

(Eingegangen am 13. März 1925.)

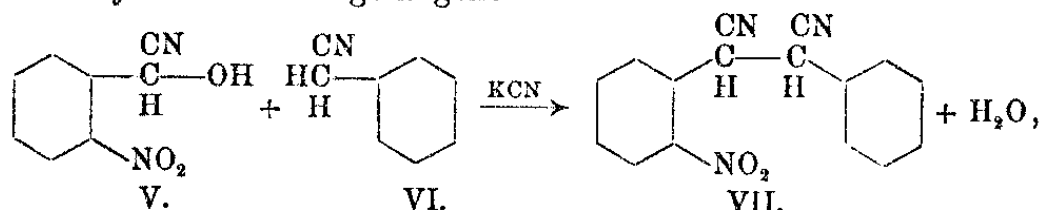
In den Phenylenringen substituierte Verbindungen der Diphensuccindenreihe sind bisher noch nicht beschrieben worden. Da diese Verbindungen aber weitere Aufklärung über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution organischer Verbindungen, vor allem solcher der Diphensuccindenreihe, versprochen, haben wir versucht, sie in ähnlicher Weise aufzubauen wie das Diphensuccindandion selbst. Vor einiger Zeit hat schon Trebing¹⁾ auf Veranlassung von Brand Versuche angestellt, um in folgender Weise zum Methoxy-diphensuccindandion zu gelangen:

¹⁾ Inaug.-Dissertation, Gießen.

Bis zur p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure (III) nahmen die Reaktionen den gewünschten Verlauf, aber die Kondensation dieser Säure zum Methoxy-diphensuccindandion (IV) gelang bisher auf keinem Wege. Entweder wurde die p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure durch die angewandten Kondensationsmittel gar nicht verändert, oder aber so tiefgreifend, daß definierbare Reaktionsprodukte überhaupt nicht zu fassen waren.

Es wurde weiter versucht, auf ähnliche Weise zu Nitrodiphensuccindandionen zu gelangen. Hier stellten sich aber schon Schwierigkeiten bei der Bereitung der Nitrodiphenylbernsteinsäurenitrile ein. Das von Frost¹⁾ dargestellte und beschriebene α -Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril nimmt wasserfreie Blausäure auch in Gegenwart von Piperidin nicht auf.²⁾ Beim Kochen mit Cyankalium und Ammoniumchlorid in alkoholischer Lösung beobachteten wir die Bildung einer in feinen braunen Nadelchen krystallisierenden, bei 233° schmelzenden Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}ON_3$, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

In Anlehnung an die Diphenylbernsteinsäuresynthese von Chalaney und Knoevenagel³⁾ versuchten wir, zum o-Nitrodiphenylbernsteinsäurenitril (VII) durch Vereinigung von o-Nitromandelsäurenitril (V) und Benzylcyanid (VI) unter dem Einfluß von Cyankalium zu gelangen:



aber ebenfalls ohne Erfolg. Bei der schon von Heller⁴⁾ beobachteten großen Empfindlichkeit des o-Nitromandelsäurenitrils gegen Alkali fiel dieses unter dem Einfluß des Cyankaliums der Zersetzung anheim.

Nicht glücklicher waren unsere Bemühungen um die Darstellung des p-Nitrodiphenylbernsteinsäurenitrils. Das von

¹⁾ Ann. Chem. 250, 160 (1889).

²⁾ Knoevenagel, Ber. 37, 4065 (1904); Lapworth, Proc. 19, 189 (1903); 20, 54 (1904).

³⁾ Ber. 25, 289 (1892); 26, 60 (1893).

⁴⁾ Ber. 37, 948 (1904); 46, 280 (1913).

Frost¹⁾ beschriebene α -Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril setzte der Aufnahme von Blausäure bisher unüberwindlichen Widerstand entgegen.

Wunschgemäß verlief dagegen die Einwirkung von Blausäure auf α -Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril¹⁾ (VIII), das mit Kaliumcyanid, Ammoniumchlorid und Piperidin in alkoholischer Lösung nahezu vollständig in m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (IX) überging. Dieses Dinitril (IX) konnte auch aus α -Phenyl-m-zimtsäurenitril (VIII) und wasserfreier Blausäure unter dem Einfluß von Piperidin bei Wasserbadtemperatur erhalten werden. Der Schmelzpunkt des von uns nach der zuerst genannten Methode erhaltenen m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitrils schwankte bei den in verschiedenen Arbeitsgängen erhaltenen Präparaten zwischen 175 und 182°, eine Erscheinung, die wohl durch Auftreten von Isomeren in wechselnder Menge zu erklären ist. Die Trennung der isomeren Nitrobernsteinsäurenitrile haben wir auf spätere Gelegenheit verschoben.

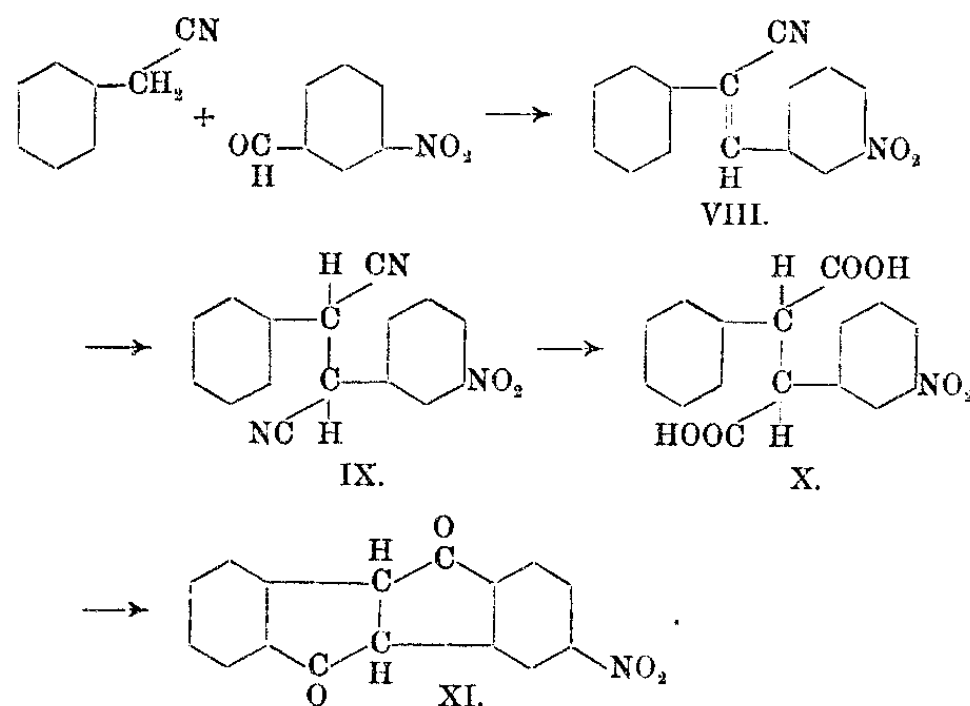
Aus unseren Versuchen geht hervor, daß bei dem α -Phenyl-o-nitro- und α -Phenyl-p-nitro-zimtsäurenitril unter dem Einflusse der Nitrogruppe in o- bzw. p-Stellung die Neigung zur Anlagerung von Blausäure an die Doppelbindung verloren gegangen ist, während eine Nitrogruppe in m-Stellung zur Doppelbindung deren Aufnahmefähigkeit für Blausäure nicht aufhebt, sondern nur vermindert. α -Phenylzimtsäurenitril lagert bei Gegenwart von Piperidin Blausäure schon bei gewöhnlicher Temperatur an²⁾, α -Phenyl-m-nitrozimtsäure reagierte unter den gleichen Bedingungen auch innerhalb von 4 Wochen nicht mit Blausäure, sondern es bedurfte einer Erhöhung der Temperatur auf 100°, um die Addition durchzusetzen. Die drei α -Phenylnitrozimtsäuren verhalten sich gegen Blausäure genau so wie gegen Brom. Nach Frost³⁾ addiert nur die m-Nitroverbindung glatt Brom, nicht aber die o- und p-Nitroverbindung.

¹⁾ Dargestellt nach Frost, Ann. Chem. 250, 161 (1889).

²⁾ Knoevenagel, Ber. 37, 4068 (1904). Zur Kontrolle unserer Versuche mit α -Phenylnitrozimtsäurenitrilen haben wir wasserfreie Blausäure in Gegenwart von Piperidin auf α -Phenyl-zimtsäurenitril einwirken lassen und ohne Schwierigkeiten das Diphenyl-bernsteinsäurenitril erhalten.

³⁾ Ann. Chem. 250, 160 (1889). Über die Anlagerung von Brom an substituierte α -Phenylzimtsäurenitrile vgl. auch bei Bistrzycki u. Stelling, Ber. 34, 3081 (1901) und bei Borsche u. Streitberger,

m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril (IX) wird beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 170° zu m-Nitro-diphenylbernsteinsäure (X) verseift. Aber diese Säure konnte bisher nicht in das entsprechende Nitro-diphensuccindandion (XI) übergeführt werden, so daß von den folgenden Reaktionen die letzte noch nicht realisiert werden konnte:



Man geht wohl nicht fehl, die Ursache für das Ausbleiben der Bildung des Indenringes darin zu suchen, daß bei erfolgreichem Ringschluß die in den Benzolkern eintretende Carbonylgruppe in p- oder aber in o-Stellung zur Nitrogruppe treten müßte, die aber nach allen Erfahrungen einer solchen Reaktion Widerstand entgegengesetzt. Es ist in Aussicht genommen, die von Reimer¹⁾ beschriebene p,p'-Dinitro-diphenylbernsteinsäure — erhalten durch Nitrieren von Diphenylbernsteinsäure — auf ihre Fähigkeit zur Bildung eines Dinitro-diphensuccindandions zu prüfen.

Nach den vergeblichen Bemühungen zur Synthese eines Nitro-diphensuccindandions haben wir die unmittelbare Nitrierung des Diphensuccindandions versucht, die um so mehr Er-

Ber. 37, 3163 (1904). Vgl. auch Gilbert T. Morgan u. Harry Gordon Reeves, Chem. Zentralbl. 1922, III, 148.

¹⁾ Ber. 14, 1802 (1881).

folg versprach, als schon Reimer¹⁾ die Diphenylbernsteinsäure ohne Schwierigkeiten nitrieren konnte und sich auch Hydrindon und Hydrindonabkömmlinge nitrieren lassen (vgl. u.). Aber Diphensuccindandion ist recht beständig gegen konzentrierte, selbst rauchende Salpetersäure, in der es sich beim Kochen löst und beim Erkalten unverändert wieder abscheidet, wenn das Erhitzen nicht gar zu lange anhält. Bei sehr langem Kochen mit Salpetersäure aber wird das Diphensuccindandion zu Benzil-o,o'-dicarbonsäure und Phthalsäure oxydiert, wie wir schon an anderer Stelle zeigen konnten.²⁾ Auch Diacetyl-ortho-salpetersäure ist ohne Einwirkung auf Diphensuccindandion, während Salpeter-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nur harzige Produkte liefert.

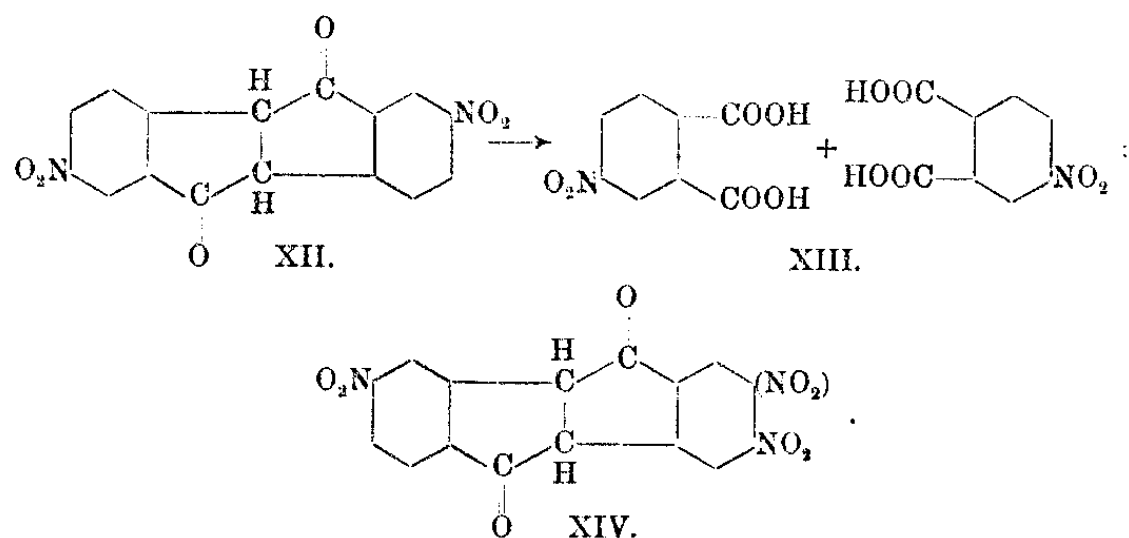
Schließlich gelang aber die Nitrierung des Diphensuccindandions mit Kaliumnitrat-Schwefelsäure unter Eiskühlung und später auch mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei einer -5° nicht übersteigenden Temperatur. In beiden Fällen — auch bei Anwendung einer für die Einführung von zwei Nitrogruppen nicht ausreichenden Menge Kaliumnitrat oder Salpetersäure — entstand immer Dinitro-diphensuccindandion. Kocht man das Dinitro-diphensuccindandion mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat, so entsteht in einer Ausbeute von 57 % 4-Nitro-1,2-phthalsäure (XIII), die als saures Anilinsalz und als 4-Nitrophthalanil charakterisiert wurde. Der Oxydationsverlauf zeigt wohl, daß beide Nitrogruppen auf die beiden Indenkerne verteilt sind, einen eindeutigen Schluß auf die Stellung der Nitrogruppen gestattet er aber nicht. Die beiden Nitrogruppen können sich in 2,6- (XII), oder 3,7- (XIV), oder in 2,7-Stellung (XIV) befinden, in allen drei Fällen ist die Bildung von 4-Nitro-o-phthalsäure möglich. Am unwahrscheinlichsten ist, daß die beiden Nitrogruppen die 2,7- (XIV), also eine unsymmetrische Stellung einnehmen. Da die Nitrogruppe im allgemeinen in Meta-stellung zur Carbonylgruppe tritt, da weiterhin bei der Nitrierung der Diphenylbernsteinsäure³⁾ die p,p'-Dinitro-diphenylbernsteinsäure und bei der Nitrierung des Hydrindons sowie des Methyl-

¹⁾ Ber. 14, 1802 (1881).

²⁾ K. Brand u. O. Loehr, dies. Journ. [2] 109, 353 (1925).

³⁾ Reimer, Ber. 14, 1802 (1881).

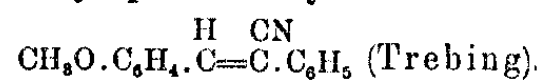
hydrindons nach den Untersuchungen von J. von Braun und K. Heiden¹⁾ 6-Nitro-hydrindon und 6-Nitro-3-methyl-hydrindon entstehen, sich also auch hier die Nitrogruppe in Metastellung zur Carbonylgruppe begibt, so darf wohl angenommen werden, daß bei der Nitrierung des Diphensuccindandions-9,12 das 2,6-Dinitro-diphensuccindandion-9,12 (XII) gebildet wird, dessen Übergang in 4-Nitro-o-phthalsäure sich gemäß folgender Gleichung vollzieht:



Die Reduktion des 2,6-Dinitro-diphensuccindandions mit Natriumsulphydrat oder mit Zinkstaub und Eisessig führte nicht zu dem gesuchten Diamino-diphensuccindandion-9,12. Mit Zinn und Salzsäure wurde dagegen eine Diaminoverbindung erhalten, deren Zusammensetzung mit der des Diamino-diphensuccindandions übereinstimmte, und die auch das entsprechende Verhalten zeigte. Die Untersuchung dieser Aminoverbindung wird fortgesetzt.

Versuche.

α -Phenyl-p-methoxyzimtsäurenitril,



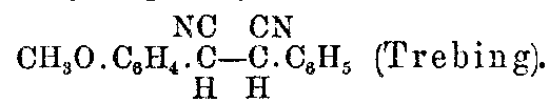
Nach der Vorschrift von M. V. Frost²⁾ wurde ein Gemisch von 100 g Benzylcyanid und 116 g p-Methoxybenzaldehyd mit

¹⁾ Ber. 49, 1276 (1916).

²⁾ Ann. Chem. 250, 156 ff. (1889).

50 ccm einer 20 prozent. Natriumäthylatlösung versetzt. Nach Beendigung der unter starker Selbsterwärmung augenblicklich einsetzenden Reaktion wurde die Masse zur Entfernung des Anisaldehyds mit Wasserdampf behandelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das Phenylmethoxyzimtsäurenitril wurde in derben Nadeln vom Schmp. 93° erhalten.¹⁾

p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril,

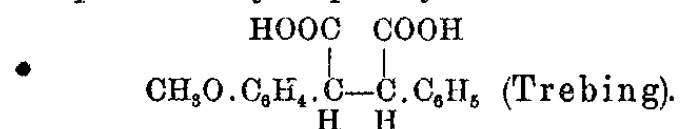


Die siedende Lösung von 100 g α -Phenyl-p-methoxyzimtsäurenitril in 250 ccm Alkohol wurde abwechselnd in kleinen Portionen mit einer Lösung von 70 g Cyankalium²⁾ in 200 ccm Wasser und einer heißen Lösung von 60 g Salmiak in 100 ccm Wasser versetzt. Schon nach kurzem Kochen beginnt die Abscheidung des p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitrils, und sie ist nach 2 Stunden beendet. Das Dinitril wird heiß abgesaugt, mehrmals mit heißem Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen. Die so gewonnenen farblosen Körnchen sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, aus heißem Eisessig, Benzol oder Xylol umkrystallisiert, liefern sie farblose feine Nadelchen vom Schmp. 193° .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2$:	Gefunden:
N 10,7	10,4 10,5 %.

Das p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril wurde ohne Rücksicht auf etwa entstandene Isomere verseift.

p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure,



1 Teil p-Methoxy-diphenylbernsteinsäurenitril wurde mit 3 Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$) etwa 3 Stunden lang gekocht und das Gemisch nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Natronlauge gelöst.

¹⁾ Vgl. a. Bodroux, Chem. Zentralbl. 1911, II, 1027; 1912, I, 1709.

²⁾ Nach neueren Versuchen dürfte man mit einer weit geringeren Menge Cyankalium auskommen.

Aus der filtrierten, alkalischen Lösung schied sich die rohe p-Methoxy-diphenylbernsteinsäure als farbloses Pulver vom Schmp. 218° ab. Nach dem Trocknen aus heißem Xylol umkrystallisiert, wurde die Methoxy-diphenylbernsteinsäure in weichen, seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 221° erhalten.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_5$:		Gefunden:	
C	68	68,1	68,1 %
H	5,3	5,6	5,6 „

Beim Versuch, die Methoxy-diphenylbernsteinsäure durch konzentrierte Schwefelsäure, in gleicher Weise wie die Diphenylbernsteinsäure zum Diphenysuccindandion, zum Methoxy-diphenysuccindandion zu kondensieren, wurden beim Eingießen der Reaktionsmischung in Wasser klare Lösungen erhalten. Es war wohl Sulfonierung eingetreten. Bei Verwendung von Eisessig-Schwefelsäuremischungen trat entweder Sulfonierung ein, oder aber die Methoxy-diphenylbernsteinsäure blieb unverändert. Ebensowenig gelang die Kondensation mit Phosphorpentoxyd, sirupöser Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid, Zinntetrachlorid, Chlorzink, wasserfreier Oxalsäure und mit Kaliumbisulfat. Auch Versuche, über das Chlorid der Säure zu dem gesuchten Methoxy-diphenysuccindandion zu gelangen, schlugen bisher fehl, werden aber noch fortgesetzt.

α -Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril, $O_2N.C_6H_4.C \overset{H}{=} \overset{CN}{C}.C_6H_5$.

Bei der Herstellung dieses Nitrils hielten wir uns im wesentlichen an die Angaben von Frost¹⁾, die wir bestätigen können. Die durch Erwärmen auf 50° verflüssigte Mischung von 50 g Benzylecyanid und 65 g o-Nitrobenzaldehyd wurde nach dem Abkühlen unter gutem Umrühren mit einer Lösung von 2 g Natrium in 35 ccm absolutem Alkohol versetzt. Unter heftigem Aufschäumen und starker Erwärmung entsteht ein zäher, mit Krystallen durchsetzter Brei, der mit abnehmender Temperatur mehr und mehr erhärtet. Nach längerem Stehen wurde die Masse mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und mehrfach aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Das α -Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril zeigt die von Frost¹⁾ angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 128° . Die Ausbeute betrug 40—50% der Theorie. In gleicher Ausbeute, aber sofort

¹⁾ Ann. Chem. 250, 156 ff. (1889).

in viel reinerer Form entsteht das Nitril bei der Kondensation von 5 g Benzylcyanid und 6,5 g o-Nitrobenzaldehyd in 40 ccm absolutem Alkohol mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat.

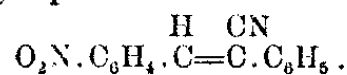
Aus der 15 Stunden lang gekochten Mischung von 8 g α -Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril, 80 ccm Alkohol, 6 g Cyankalium, gelöst in 10 ccm Wasser, 5 g Salmiak, gelöst in 10 ccm Wasser, und 25 Tropfen Piperidin schieden sich beim Abkühlen feine braune Nadeln ab, die nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 233° konstant schmolzen. Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Eisessig, Essigester, etwas weniger leicht in Benzol und Toluol, fast unlöslich ist sie in Petroläther und Ligroin, ziemlich leicht löst sie sich in Äthyl- und Methylalkohol in der Hitze, weniger leicht in der Kälte. Beim Erhitzen der Verbindung mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 160—170° oder auf 220—230° konnten definierbare Verbindungen nicht erhalten werden; einmal wurde die Bildung von in Natronlauge löslichen, durch Salzsäure aus dieser Lösung abscheidbaren gelben Flocken vom Schmp. 191° beobachtet. Die Analyse der bei 233° schmelzenden Verbindung ergab folgende Werte:

3,5 mg gaben 9,515 mg CO₂ und 1,45 mg H₂O.
 0,1876 g „ 25,9 ccm N bei 21° und 750 mm.
 2,678 mg „ 0,379 ccm N bei 11° und 724 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ ON ₃ :		Gefunden:	
C	74,2	74,14	— %
H	4,7	4,6	— „
N	15,3	15,6	15,8 „

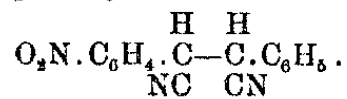
Dieselbe Verbindung vom Schmp. 233°, deren Natur wir noch aufzuklären hoffen, entsteht auch beim Kochen von α -Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril mit Kaliumcyanid und Salmiak in Alkohol ohne Zusatz von Piperidin.

3 g α -Phenyl-o-nitrozimtsäurenitril, 2 ccm wasserfreie Blausäure, 10 ccm Alkohol und 5 Tropfen Piperidin wurden vier Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Mischung ergab beim Aufarbeiten unverändertes Phenylnitrozimtsäurenitril vom Schmp. 128°. Beim Erhitzen derselben Mischung im Einschlußrohr auf 100° oder auch auf 130—140° konnte irgendeine krystallisierende Verbindung nicht erhalten werden.

α -Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril,

Die tropfenweise mit 3 ccm einer Natriumäthylatlösung — 7,8 g Natrium in 100 ccm Alkohol — versetzte Lösung von 6,5 g p-Nitrobenzaldehyd und 5 g Benzylcyanid schied unter Dunkelfärbung und Erwärmung ein dunkelgrünes Pulver ab. Dieses wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und durch mehrstündiges Umlösen aus Alkohol von orangegelber Farbe erhalten. α -Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril schmilzt bei 118—119°. ¹⁾ Ausbeute 2,8 g. Beim Kochen der Lösung des α -Phenyl-p-nitrozimtsäurenitrils mit Kaliumcyanid und Salmiak unter Zusatz von Piperidin wurde das Nitril unverändert zurückgewonnen. Auch der Versuch, wasserfreie Blausäure unter dem Einfluß von Piperidin anzulagern, mißlang; bei gewöhnlicher Temperatur blieb das Nitril unverändert, bei 100° und bei 130° wurden undefinierbare schwarze Massen erhalten.

m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril,



Zu der Lösung von 5 g α -Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril ¹⁾, das in gleicher Weise wie die entsprechende o-Verbindung dargestellt wurde, in 125 ccm Alkohol wurden durch den Rückflußkühler die unter Kühlung gemischten Lösungen von 5 g Kaliumcyanid in 15 ccm Wasser und 6 g Ammoniumchlorid in 20 ccm Wasser gegeben und noch 25 Tropfen Piperidin zugefügt. Das zunächst infolge der Abkühlung ausgefallene Phenylnitrozimtsäurenitril geht nach kurzem Erwärmen wieder in Lösung und nach etwa achtstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade scheidet die Flüssigkeit bereits in der Wärme Krystalle von rötlicher Farbe aus. Nachdem sich die Flüssigkeit über Nacht abgekühlt hat, werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit heißem Wasser nachgewaschen und schließlich aus heißer Ameisensäure (D. = 1,2) dreimal umkrystallisiert. So erhält man das m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril in weißen Nadeln vom Schmp. 175—182°. In Al-

¹⁾ Ann. Chem. 250, 156 ff. (1889).

kohol ist das Nitril schwer löslich, es löst sich in Benzol und Eisessig, sehr schwer wird es von kalter, ziemlich leicht von heißer Ameisensäure aufgenommen. Eine Trennung der isomeren Nitrile — das Schmelzpunktsintervall deutet darauf hin, daß ein Gemisch von Isomeren vorliegt — wurde auf später verschoben. Ausbeute an rohem Nitril 5 g, d. s. 91%.

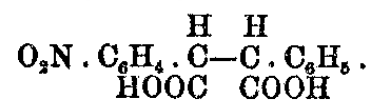
0,1843 g gaben 0,469 g CO₂ und 0,0685 g H₂O.

0,2352 g „ 31,1 ccm N bei 23° und 749 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₁ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	69,3	69,4 %
H	4	4,2 „
N	15,2	15,3 „

Bei der vierwöchigen Einwirkung von 2 ccm wasserfreier Blausäure auf 3 g Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril in 10 ccm Alkohol in Gegenwart von 5 Tropfen Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur wurde das bei 133° schmelzende Nitril unverändert zurückgewonnen. Wurde die gleiche Mischung 10 Stunden lang auf dem Wasserbade im Einschlußrohr erhitzt, die dunkle Reaktionsmasse mit 100 ccm Äther versetzt, filtriert und der Rückstand aus heißer Ameisensäure unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, so wurden Nadeln erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 182° schmolzen. Eine Mischprobe mit dem in obiger Weise bereiteten m-Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril schmolz ebenfalls bei 182°. Ausbeute 1,3 g, d. s. 40%. Da bei 100° ein Teil des angewandten α-Phenyl-m-nitrozimtsäurenitrils unverändert blieb, wurde die Anlagerung von wasserfreier Blausäure bei 130—140° versucht, es entstanden aber nur harzige Produkte.

m-Nitro-diphenylbernsteinsäure,



1 g Nitro-diphenylbernsteinsäurenitril wurde im Einschlußrohr mit 3,5 ccm konzentrierter Salzsäure langsam auf 150 bis 170° erhitzt und 3 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, in nur wenig mehr als der nötigen Menge Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Säure wurde noch-

mals in Sodalösung aufgenommen, wiederum gefällt und schließlich aus einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 7 Teilen Wasser umkrystallisiert. m-Nitro-diphenylbernsteinsäure krystallisiert in kleinen Nadeln, die bei 229° sintern und bei 235° schmelzen. Die Ausbeute betrug 0,9 g, d. s. 80%.

0,107 g gaben 0,2376 g CO_2 und 0,0408 g H_2O .
 0,2142 g „ 8,6 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}$:		Gefunden:
C	61,0	60,6 %
H	4,1	4,3 „
N	4,4	4,6 „

Alle bisherigen Versuche, m-Nitro-diphenylbernsteinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in das Nitro-diphensuccindandion überzuführen, waren ohne Ergebnis. Entweder wurde die Säure zurückgewonnen, oder aber es entstanden nicht definierbare Produkte.

Nitrierung von Diphensuccindandion-9,12.

Die glatte Nitrierung des Diphensuccindandions stieß zunächst auf Schwierigkeiten. Wurde 1 g Diphensuccindandion mit 5 ccm Salpetersäure ($D. = 1,4$) 10 Minuten lang gekocht, so ging es zwar in Lösung, schied sich aber beim Abkühlen unverändert wieder ab. Ein ähnliches Ergebnis hatte die Behandlung von 2 g Diphensuccindandion mit 20 ccm Eisessig und 5 ccm Salpetersäure, auch hier wurde das Diketon zurückgewonnen. Ebenso blieb Diacetyl-ortho-salpetersäure bei Wasserbadtemperatur ohne Einwirkung auf Diphensuccindandion. Wurde dagegen 1 g Diphensuccindandion in Mischungen von 1 Teil Salpetersäure mit 1,5, 2, 3, 4 oder 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Milderung der heftigen Reaktion durch Außenkühlung mit Wasser eingetragen, so entstanden gelbe bis rote Massen ohne jede Neigung zur Krystallisation. Milderung der Reaktion zwischen Salpetersäure und Diphensuccindandion durch Verdünnen der Nitriersäure mit Eisessig — auf 2 g Diphensuccindandion, 5 ccm Nitriersäure ($1 \text{ HNO}_3 + 1,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$) und 10 ccm Eisessig — hatte zur Folge, daß überhaupt keine Einwirkung der Salpetersäure auf das Diphensuccindandion stattfand. Schließlich führte folgende Methode zum Ziel.

2,6-Dinitro-diphensuccindandion-9,12.

5 g Diphensuccindandion werden unter kräftigem Umschütteln in eine Mischung von 10 g Kaliumnitrat und 100 g reiner konzentrierter Schwefelsäure unter guter Eiskühlung eingetragen. Unter mäßiger Braunfärbung geht das Diketon in Lösung. Nachdem die Mischung 1—2 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird sie auf Eis gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Hierbei entweichen gelegentlich nitrose Dämpfe. Beim raschen Abkühlen der Eisessiglösung scheiden sich feine weiße Nadeln, beim langsamen Erkalten gelbe Prismen ab. Die fein zerriebenen Krystalle sintern bei 234° und schmelzen bei 241° , die größeren Krystalle schmelzen bei 244° . Ausbeute 50—55%.

0,1554 g gaben 0,3364 g CO_2 und 0,0374 g H_2O .

0,1992 g „ 15,3 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$:

C	59,3	Gefunden:	59,1 %
H	2,5		2,7 „
N	8,7		8,7 „

Dinitro-diphensuccindandion ist in Alkohol, Benzol, Essigester und in Aceton in der Kälte schwer, in der Hitze etwas leichter löslich, recht leicht wird es von Chloroform, nur spurenweise von Äther, Petroläther und Ligroin aufgenommen.

Trägt man 1 g Diphensuccindandion in kleinen Mengen nach und nach in mit 5 g Eis-Kochsalzmischung gekühlte Salpeter-Schwefelsäure — 1 + 1,5 — ein, so tritt sofort heftige Reaktion ein, die durch kräftiges Schütteln und Kühlen der Mischung gemäßigt wird. Ist alles Diphensuccindandion in Lösung gegangen, so wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, der entstandene Niederschlag in der oben angegebenen Weise behandelt und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält ebenfalls Dinitro-diphensuccindandion vom Schmp. 240° .

Wurden 5 g Diphensuccindandion mit 2,3 g Kaliumnitrat — etwas mehr, als für die Einführung einer Nitrogruppe erforderlich ist, — und 75 g reiner konzentrierter Schwefelsäure nitriert, so wurden beim Umkrystallisieren aus Eisessig feine Nadeln vom Schmp. 221° erhalten, deren Schmelzpunkt nach siebenmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig auf 240° stieg und sich dann nicht mehr änderte. Ein Mischschmelzpunkt

dieser Verbindung mit Dinitro-diphensuccindandion schmolz ebenfalls bei 240°. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation aus Eisessig gab nach mehrtägigem Stehen weiße Krystalle, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 202° (unkorr.) schmolzen und sich als Diphensuccindandion erwiesen, der Mischschmelzpunkt mit diesem lag ebenfalls bei 202° (unkorr.).¹⁾ Es war also ein Teil des angewandten Diphensuccindandions nicht nitriert worden, der andere Teil hatte zwei Nitrogruppen aufgenommen.

Oxydation des 2,6-Dinitro-diphensuccindandions
zu 4-Nitrophthalsäure.

2 g Dinitro-diphensuccindandion wurden am Rückflußkühler mit einer Lösung von 7 g Kaliumpermanganat und 6 g Magnesiumsulfat in 140 ccm Wasser 3—4 Stunden bis zur Entfärbung gekocht. Der abgeschiedene Brauneinschlamm wurde abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und die vereinigten Filtrate möglichst weit eingeeengt. Die beim Übersättigen mit konzentrierter Salzsäure entstandene Trübung wurde abfiltriert und das Filtrat viermal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit Äther ausgezogen und die filtrierte ätherische Lösung mit den ersten vier Ätherauszügen vereinigt. Der beim Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g frisch destilliertem Anilin in 10 ccm Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich saures 4-nitro-o-phthalsaures Anilin²⁾ in Blättchen vom Schmp. 184° abgeschieden, es wog nach dem Trocknen bei 60—70° 2,5 g, d. s. 57% der zu erwartenden Menge. Durch 15 stündiges Erhitzen auf 130° im Trockenschranke wurde das saure nitrophthalsäure Anilin in 4-Nitro-phthalanil übergeführt, welches, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, entsprechend den Angaben³⁾ der Literatur in gelben, bei 194° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

¹⁾ Korr. Schmelzpunkt des Diphensuccindandions: 209—210°.

²⁾ C. Graebe u. J. Buenzod, Ber. 32, 1993 (1899).

³⁾ C. Graebe u. J. Buenzod, Ber. 32, 1993 (1899); Bogert u. Boroschek, Chem. Zentralbl. 1901, II, 1158.

0,1322 g gaben 0,3052 g CO_2 und 0,0394 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$:

C 62,7
H 3,0

Gefunden:

63 %
3,3 „

Reduktion des 2,6-Dinitro-diphensuccindandions.

Da beim Kochen von Dinitro-diphensuccindandion mit Natriumhydrosulfid bisher nur harzige Stoffe erhalten wurden und auch die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nicht den gewünschten Verlauf nahm, wenn auch gewisse Anzeichen für die teilweise Bildung einer Aminoverbindung sprachen, so wurde die Reduktion mit Zinn und Salzsäure durchgeführt.

4 g Dinitro-diphensuccindandion wurden in 60 ccm konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 9 g Zinngranalien versetzt. Unter Abscheidung eines weißen krystallinen Niederschlages ging das Dinitro-diphensuccindandion in Lösung. Nach eintägigem Erwärmen wurde die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Zinn-doppelsalz der entstandenen Aminoverbindung abfiltriert, letzteres wieder in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die von dem Schwefelzinn abfiltrierte, auf dem Wasserbade eingedampfte Flüssigkeit schied beim Abkühlen gelblichweiße, Chlorwasserstoff enthaltende Krusten ab. Diese wurden scharf abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und ihr Gehalt an Chlorwasserstoff nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein titriert.

0,2524 g gaben 0,0253 g HCl ; 0,28 g gaben 0,0281 g HCl .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$:

HCl 21,8 %.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$:

HCl 12,2

Gefunden:

10 10 %.

In den Krusten lag also wohl das einfach salzsaure Diamino-diphensuccindandion vor. In salzsäurehaltigem Wasser ist das Salz löslich, diese Lösung gibt nach Zusatz von Kaliumnitrit mit sodaalkalischem R-Salz eine rote Lösung. Wolle wird von letzterer in essigsäurem Bade gelbstichig rot, Baumwolle im alkalischen Bade blau gefärbt. Beim Ansäuern mit Salzsäure schlägt die blaue Farbe auf der Baumwolle in Rot um, doch kehrt beim Waschen mit Leitungswasser die blaue Farbe wieder.

Beim Versetzen der heißen Lösung des salzsauren Diamino-diphensuccindandions mit Natronlauge oder Ammoniak scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, der in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Alkohol und Amylacetat nehmen nur sehr wenig von dieser Verbindung auf, etwas mehr wird sie von Pyridin gelöst, ohne daß sie sich aber aus der Pyridinlösung krystallin abscheidet. Aus heißem Anilin erhält man ein — scheinbar krystallines — Pulver, das nach dem Waschen mit viel Alkohol auf dem Wasserbade getrocknet und dann analysiert wurde. Die Analysenergebnisse stimmen annähernd auf das Diamino-diphensuccindandion.

20,870 mg gaben	55,985 mg CO ₂ und	8,78 mg H ₂ O.
5,47 mg „	0,56 ccm N bei 25° und	714 mm.
Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	72,7	73,2 %
H	4,5	4,7 „
N	10,6	10,7 „

Das vermutliche Diamin und sein einfach salzsaures Salz sind bei 280° noch nicht geschmolzen, sondern haben sich lediglich geschwärzt.

Anhang:

Über die Kondensation von Aldehyden mit Benzylecyanid unter dem Einfluß von Piperidin.

Bei der Kondensation von Nitrobenzaldehyden mit Benzylecyanid unter dem Einfluß von Natriumäthylat treten dunkelgefärbte Nebenprodukte auf, welche nicht nur die Ausbeute an den gesuchten α -Phenyl-nitrozimtsäurenitrilen herabsetzen, sondern auch deren Reinigung erschweren. Wir haben daher versucht, das Natriumäthylat, welches wohl neben einer kondensierenden auch eine reduzierende Wirkung auf die Nitrobenzaldehyde ausübt, durch Piperidin zu ersetzen. Da wir über die Verwendung von Piperidin für den genannten besonderen Zweck in der uns zugänglichen Literatur keine Angaben finden konnten, geben wir ganz kurz unsere Erfahrungen bekannt.

α -Phenylzimtsäurenitril.

Beim Zusatz vom 25 Tropfen Piperidin zu einer Mischung von 5 g Benzaldehyd und 6 g Benzylecyanid trat geringe Selbst-erwärmung der Mischung ein. Es wurde noch 6 Stunden auf dem Wasserbade und 1 Stunde im Ölbade auf 120° erhitzt,

das Reaktionsprodukt mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Phenylzimtsäurenitrils lag bei 86° ¹⁾, die Ausbeute betrug 10 g, d. s. 90%.

α -Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril.

6,5 g m-Nitrobenzaldehyd und 5 g Benzylcyanid wurden nach Zusatz von 25 Tropfen Piperidin 4 Stunden lang im Ölbad auf $130-140^{\circ}$ erhitzt. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol verrieben und einige Zeit sich selbst überlassen. Das Phenyl-m-nitrozimtsäurenitril schmolz nach dem Absaugen des Alkohols und Umkrystallisieren aus Eisessig bei 133° .¹⁾ Ausbeute 4,2 g, d. s. 44%.

In derselben Weise konnte auch α -Phenyl-p-nitrozimtsäurenitril vom Schmp. 118° dargestellt werden.

o-Nitro- und 2,4-Dinitro-benzaldehyd lieferten bei gleicher Behandlung mit Piperidin und Benzylcyanid dunkle, zähe Öle, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

α -Phenylcumarin.

5 g Salicylaldehyd, 5 g Benzylcyanid und 25 Tropfen Piperidin wurden gemischt. Unter Selbsterwärmung trat Rotfärbung ein. Die 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmte Mischung schied beim Abkühlen gelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos wurden und bei 140° schmolzen. Statt des erwarteten α -Phenyl-o-oxyzimtsäurenitrils vom Schmp. 104° ²⁾ war also unter gleichzeitiger Verseifung der Cyangruppe α -Phenylcumarin¹⁾ entstanden.

0,1042 g gaben 0,3108 g CO_2 und 0,0481 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$:

C 81,1
H 4,5

Gefunden:

81,4 %
5,1 „

Piperidin dürfte für die Darstellung von manchen substituierten α -Phenylzimtsäurenitrilen nur dann dem Natriumäthylat vorzuziehen sein, wenn es sich um die schnelle Bereitung reiner Nitrile in nicht zu großer Menge handelt.

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. 250, 156 u. ff. (1889).

²⁾ Borsche u. Streithberger, Ber. 37, 3165 (1904).

Bemerkung zu der Arbeit:
„Über die Säurenatur der Ketoxime.“

Von

Paul Pfeiffer.

(Eingegangen am 22. Januar 1925.)

Veranlaßt durch ein Schreiben von Herrn Prof. Dr. Marckwald weise ich, um Mißverständnisse zu vermeiden, daraufhin, daß die von mir und meinen Mitarbeitern in der betreffenden Arbeit angegebenen Zahlenwerte über die Löslichkeit der Oxime in wäßrigem Alkali natürlich keine Aussagen über die wahre Stärke der Säuren im physiko-chemischen Sinne darstellen. Unsere Arbeit verfolgt, wie ja aus ihrer ganzen Anlage hervorgeht, im wesentlichen praktisch-chemische Zwecke. Die von uns gemachten Aussagen über die relative Größe der Säurenatur der Oxime sind im Sinne der Auffassung des praktisch arbeitenden organischen Chemikers zu verstehen, für den gerade die Löslichkeit von in Wasser kaum oder nur wenig löslichen Säuren in wäßrigem Alkali von maßgebender Bedeutung ist, den aber weit weniger die Frage interessiert, wie weitgehend der in Wasser gelöste Teil einer aufgeschlämmten, kaum löslichen Säure in Ionen gespalten ist. Zur Wasserstoffionenacidität und zur Titrationsacidität der Säuren kommt also noch die Acidität hinzu, die durch die Fähigkeit von in Wasser schwer oder kaum löslichen Säuren, durch Laugen aufgelöst zu werden, gemessen wird. Man könnte sie die Auflösungsacidität nennen und z. B. definieren als die Molmenge Säure, die durch 100 Mole KOH in normaler Lösung aufgelöst wird.

Bonn, den 21. Januar 1925.

