

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band. IV. Jahrgang 1874.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1874.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 4. Juli 1874.

Mathematisch - physikalische Classe.

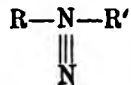
Herr Erlenmeyer spricht:

- a) Ueber die relative Constitution der Diazoverbindungen.

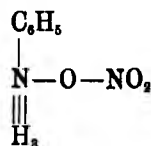
Die von Peter Griess im Jahre 1858 entdeckten Diazokörper sind schon mehrfach Gegenstand theoretischer Untersuchung gewesen. Ich selbst habe mich im Jahre 1861 und 1863 über die Rolle, welche der Stickstoff in denselben spielt ausgesprochen. Weiter haben Kolbe, Butlerow, Griess und besonders Kekulé Betrachtungen über die Constitution der Diazokörper angestellt, und wie es scheint, sind die bestimmter formulirten Anschauungen des letzteren ziemlich allgemein adoptirt worden.

Durch das Studium der inzwischen bekannt gewordenen Thatsachen bin ich auf eine Betrachtungsweise geführt worden, welche ich, da sie von den bisherigen nicht unerheblich verschieden ist, aber den Thatsachen besser als diese zu entsprechen scheint, mitzutheilen mir erlauben möchte.

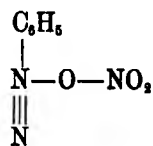
Die Diazokörper erscheinen mir als Ammoniumverbindungen von der allgemeinen Formel:



Z. B. das salpetersaure Diazobenzol steht nach meiner Ansicht zu den salpetersauren Anilin in folgender einfachen Beziehung:



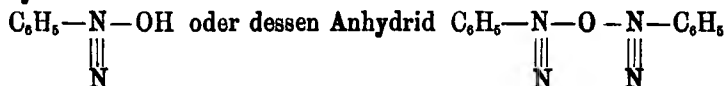
Salpeters. Anilin.



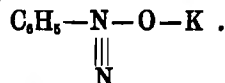
Salpeters. Diazobenzol.

d. h. bei der Reaction der Salpetrigsäure auf das salpetersaure Anilin werden 3 Wasserstoffatome des Phenylammoniums durch 1 Stickstoffatom substituiert. Salpetersäureradical wie Phenyl bleiben mit dem Stickstoffatom des Anilins verbunden.

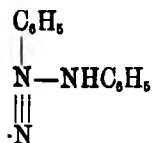
Freies Diazobenzol ist entweder ein Ammoniumoxydhydrat



Die Kalium- und die anderen Metallverbindungen sind gemischte Basenanhydride z. B.



Die Diazoamidverbindungen haben folgende Constitution z. B.

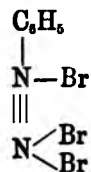


Diazoamidobenzol

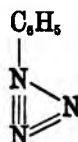
Sie entstehen bei der directen Einwirkung der Salpetrigsäure auf die Amidverbindung, in unserem Falle auf Anilin, indem sich zunächst eine gewisse Menge salpetrigsaures Salz bildet, auf welches dann weitere Salpetrigsäure diazo-

tisirend einwirkt; die so erzeugte salpetrigsaure Diazoverbindung wird dann durch einen anderen Theil der Amido-Verbindung in derselben Weise wie das salpetersaure Diazobenzol durch Anilin in Diazoamidobenzol umgesetzt.

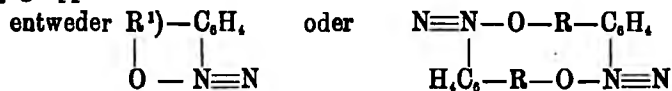
Dem Diazobenzolhyperbromid schreibe ich folgende Constitution zu:



und dem daraus durch Ammoniak entstehenden Diazobenzolimid die folgende:



Die Diazoverbindungen der Sulfonsäuren und Carbonsäuren sind natürlich auch, wie die Amidosäuren selbst, Ammoniumsalze und zwar je nach der näheren oder entfernteren Stellung der ursprünglichen NH_2 - und Sulfoxyl- oder Carboxylgruppe vielleicht



Ähnlich sind die substituirten Diazophenole constituirt.

b) Ueber die relative Constitution der Chinone.

Ladenburg hat in dem 172. Band von Liebig's Annalen S. 352 die Constitution des Benzols von Neuem zur Discussion gebracht. Er vertheidigt die zuerst von Claus erwähnte Annahme als die unseren Ansichten am besten entsprechende gegenüber der Anschauung von Kekulé,

1) R bedeutet in beiden Formeln SO_2 oder CO .

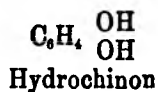
welche von der Mehrzahl der Chemiker als die wahrscheinlichste adoptirt worden zu sein scheint.

Diess veranlasst mich die Anschauung über die Constitution der Chinone, welche ich mir schon seit längerer Zeit auf Grund der Kekulé'schen Benzoltheorie, die meiner Ansicht nach den Thatsachen am meisten entspricht, gebildet habe, vorläufig mitzutheilen.

Es zweifelt Niemand daran, dass die Chinone Dioxyde sind, welche zu aromatischen Kohlenwasserstoffen in dem Verhältniss stehen, dass für einen Verlust von 2 Atomen Wasserstoff nicht 1, sondern 2 Atome Sauerstoff eingetreten sind, z. B.



andererseits sich zu Diphenolen als Dehydrogenate verhalten, z. B.



Wenn man, wie diess von Seiten der Anhänger von Kekulé's Benzoltheorie bisher allgemein geschehen ist, die Annahme macht, dass bei der Chinonbildung die continuirliche oder ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome bestehen bleibt, so kann man sich folgende Vorstellungen von der Constitution der Chinone machen:

1) Die abwechselnde Bindung $\frac{1}{2}$; $\frac{2}{2}$; der Kohlenstoffatome in dem Benzolring ist nicht alterirt worden und die 2 Atome Sauerstoff sind als zweiwerthiges zusammengesetztes Radical $\dot{\text{O}}-\dot{\text{O}}$ an die Stelle von 2 Wasserstoffatomen eingetreten. (Gräbe).

2) Unter Ausscheidung von 2 Wasserstoffatomen wurde der Benzolring mit 3 doppelten Bindungen in einen solchen mit nur noch 2 doppelten Bindungen übergeführt und da-

durch 2 Kohlenstoffatome befähigt, sich mit je 1 Atom Sauerstoff zu vereinigen. (Fittig, Petersen).

Die dritte mögliche Vorstellung ist bisher von den meisten Chemikern als unmöglich ausgeschlossen worden, und diese ist es gerade, welche ich wenigstens für eine Anzahl von Fällen nicht nur für möglich, sondern sogar für wahrscheinlicher halte, als die beiden anderen.

3) Eine doppelte Bindung ist in eine einfache übergegangen, so dass an 2 Paaren von Kohlenstoffatomen je 1 Atom Wasserstoff und 1 Affinität Kohlenstoff durch je 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind, d. h. jedes der beiden Sauerstoffatome ist in analoge Verbindung getreten, wie wir es in dem Aethylenoxyd haben.

Mit Berücksichtigung der bekannten Thatsachen komme ich noch zu folgenden weiteren Schlüssen:

Die erste Anschauung ist wahrscheinlich in keinem der bekannten Chinone, die zweite findet sich in manchen, die dritte in den meisten sogenannten Chinonen realisirt.

Die wahren Chinone sind Dehydrogenate des Hydrochinons und seiner Substitutionsproducte und das Hydrochinon enthält seine beiden Hydroxyle, wie diess von Petersen zuerst angenommen wurde in der 1:4 Stellung.

Es gibt aber auch Dehydrogenate von Brenzcatechin und Resorcin resp. von Substitutionsproducten dieser beiden Diphenole, welche ähnliches Verhalten zeigen, wie die wahren Chinone. Z. B. Thymochinon entspricht wahrscheinlich dem Brenzcatechin und Mesitylenchinon dem Resorcin.

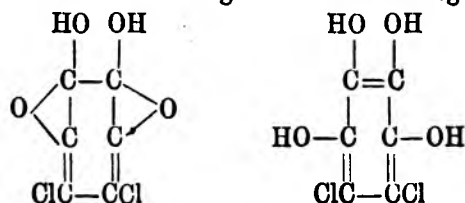
Brenzcatechin enthält seine Hydroxyle an 2 benachbarten doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Ein Diphenol, in welchem die beiden Hydroxyle an 2 benachbarten einfach gebundenen Kohlenstoffatomen stehen, ist nicht existenzfähig.²⁾

2) Wahrscheinlich gilt dasselbe für alle Disubstitutions-Producte des Benzols und es erklärt sich dann die Existenz von nur 3 Isomeren.

Rescorcin enthält seine beiden Hydroxyle in 1:3 Stellung.

Der Uebergang der Hydrochinone (beziehungsweise der anderen Diphenole) in die Chinone und umgekehrt ist dem Uebergang von Ferroverbindungen in Ferriverbindungen und umgekehrt zu vergleichen. Diese Uebergänge lassen sich am schönsten illustriren, wenn man das Hydrochinon mit dem gelben, das Chinon mit dem rothen Blutlaugensalz in Parallele setzt.

Die Constitution der Chloranilsäure und der Hydrochloranilsäure ist durch folgende Formeln ausgedrückt:



c) Ueber eine einfache Darstellung von Oxalsäure-Methylester resp. Methylalkokol aus Holzgeist.

Für die Darstellung von reinem Methylalkohol aus dem im Handel vorkommenden Holzgeist hat Wöhler vorgeschlagen durch Destillation desselben mit Schwefelsäure und oxalsaurem Kali zuerst reinen Oxalsäure-Methylester darzustellen und diesen mit Wasser zu zersetzen. Nach dem von Wöhler angegebenen Verfahren lässt sich nur sehr schwierig reiner Ester in grösserer Menge darstellen, besonders ist es schwer ihn durch Pressen von anhängenden Nebenproducten zu reinigen. Ich habe gefunden, dass man den Oxalsäure-Methylester sehr einfach durch Auflösen von bei 100° entwässerter Oxalsäure in kochendem Methylalkohol und Abkühlen der Lösung gewinnen kann.

Um die Krystalle von anhängenden Verunreinigungen zu befreien, bringt man sie auf ein Saugfilter, lässt alle

Flüssigkeit absaugen und wäscht mit kaltem Wasser bis die ablaufende Flüssigkeit keine Jodformbildung mehr zeigt. Die so gereinigten Krystalle zersetzt man durch Kochen mit Wasser und destillirt den Methylalkohol ab.

Ich will zum Schluss die Bemerkung machen, dass die Zersetzung des Methylesters der Oxalsäure durch Wasser nicht so leicht von Statten geht, wie man bisher annahm. Nach dreistündigem Kochen mit viel Wasser ging noch eine gewisse Menge unveränderter Oxalsäure-methylester bei der Destillation mit den Alkohol- und Wasserdämpfen über.

Die ausführliche Beschreibung des Verfahrens werde ich in Liebig's Annalen veröffentlichen.
