Chemische Sektion

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **93 (1910)**

PDF erstellt am: **23.04.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

IV.

Chemische Sektion

zugleich Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

Sitzung: Dienstag, den 6. September 1910, in der chemischen Anstalt der Universität.

Einführender: Herr Prof. Dr. R. Nietzki, Basel.
Präsidenten: „ Prof. Dr. Fr. Fichter, Basel.
„ Prof. Dr. Albin Haller, Paris.
Sekretär: „ James Bürgin, Basel.

---

1. Herr Prof. *Ed. Schär*, Strassburg, bespricht die in neuerer Zeit erkannte ungewöhnlich grosse *Verbreitung des Cyanwasserstoffs und der Saponine in der Pflanzenwelt* und weist auf verschiedene physiologisch-chemische Fragen hin, die sich namentlich an das Vorkommen der blausäurehaltigen Glycoside knüpfen. Gleichzeitig werden die aus gemeinsamem Vorkommen von Cyanwasserstoff und Saponin in zahlreichen Pflanzen eventuell sich ergebenden Beziehungen angedeutet.

2. MM. *A. Haller* et *Bechamps*, Paris: *Alcoolyse de quelques éthers sels dérivés des alcools et des phénols.*

En substituant un milieu *alcool acide* au milieu *eau acide* généralement employé pour l'hydrolyse des éthers sels, on observe un dédoublement du même genre, seulement au lieu de l'eau c'est un alcool $C_n H_{2n-1} OH$ qui intervient dans la réaction

$$R - COOR' + R''.OH = R - COOR'' + R'.OH$$

L'acétate et le benzoate de bornéol, chauffés avec de l'alcool méthylique renfermant 1.5 % d'H Cl, se scindent nettement en bornéol et resp. en acétate et benzoate de méthyle. On obtient un dédoublement analogue en traitant les éthers sels phénoliques par l'alcool méthylique acidulé.

3. MM. *A. Haller* et *Ed. Bauer,* Paris: *Sur un nouveau mode de formation des acides trialcoylacétiques.*

Quand on fait agir de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle sur des cétones, on arrive à remplacer des atomes d'hydrogène par des radicaux alcooliques et à préparer jusqu'aux hexalcoylacétones R_3-CO-R_3. Les trialcoylacétophénones et les hexalcoylacétones se scindent très nettement en hydrocarbures et amides trialcoylacétiques, quand après les avoir chauffés pendant de longues heures dans un milieu carbure avec de l'amidure de sodium, on ajoute quelques gouttes d'eau

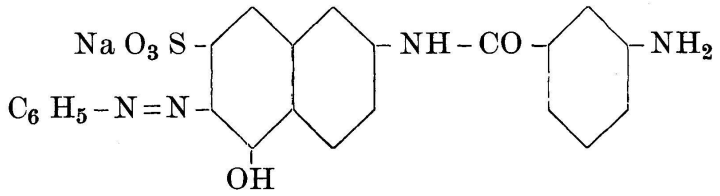
$$(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot C(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot NH_2 + (CH_3)_3\,CH.$$

4. Herr Direktor Dr. *J. Schmid,* Basel: *Fortschritte auf dem Gebiete der roten Entwicklerfarbstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Rosanthrene.*

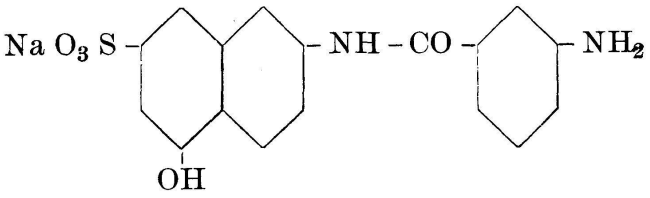
Nach einem kurzen geschichtlichen Ueberblick über die Entwicklung und Bedeutung, welche die Diazotierungsfarbstoffe im allgemeinen seit Einführung des Primulins erlangt haben, ging der Vortragende unter Vorweisung eines umfangreichen Färbematerials näher auf den Unterschied ein, der in chemischer und technischer Hinsicht zwischen der Farbstoffgruppe der Rosanthrene und den bisherigen Diazotierungsfarbstoffen besteht, welch letztere in der Hauptsache substantive Azofarbstoffe mit in Amidoazostellung befindlichen diazotierbaren Amidogruppen darstellen.

Im Gegensatz zu den letzteren Farbstoffen, welche durch Diazotieren auf der Faser und Entwicklung mit β-Naphtol, m-Toluylendiamin und dergleichen Entwickler-

komponenten zu unlöslichen dunkelgefärbten Entwicklernüancen vom Typus der Trisazo- und Polyazofarbstoffe führen, liefert die neue Farbstoffgruppe der Rosanthrene, welche von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel erfunden und zur Erzeugung waschechter Färbungen auf Baumwolle unter den Namen Rosanthrenrot, Rosanthrenbordeaux, Rosanthrenrosa, Rosanthrenorange u. s. w. auf den Markt gebracht werden, rote, scharlach- und orange-farbene Entwicklernüancen. Dieses Verhalten der Rosanthrenfarbstoffe ist auf den Gehalt einer exonuclearen Amidogruppe zurückzuführen, welche sich in einem Arylrest befindet, der mit den von der 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure sich ableitenden substantiven Azofarbstoffen durch eine Carbamidogruppe verbunden ist. Als einfachster Typus eines solchen Farbstoffes kann das Rosanthren O des Handels von der Formel



angesehen werden, das sich von der Säure



durch Einwirkung von Diazobenzol ableitet.

Die Nüance und Echtheit derartiger Entwicklerfarbstoffe, deren Darstellung im einzelnen erläutert wurde, lässt sich in dreifacher Hinsicht modifizieren:

1. Durch die Wahl verschiedener Diazoverbindungen, Tetrazoverbindungen und sog. Zwischenprodukte an Stelle des Diazobenzols bei der Kombination mit obiger Säure.

2. Durch Substitution des die Amidogruppe haltenden Arylrestes durch Methyl, Alkoxy, Halogen, Nitro etc.

3. Durch die Stellung der Amidogruppe zur Carbonylgruppe im Arylrest; die metaständige Amidogruppe liefert lebhaftere rote Entwicklernüancen wie die ortho- und paraständige.

Nach denselben Gesetzmässigkeiten sind auch die den Rosanthrenen nachgebildeten, eine exonucleare Amidogruppe enthaltenden Konkurrenzprodukte, Sambesirot und Diazobrillantscharlach aufgebaut, worin die Carbamidogruppe durch eine Imidazol- bezw. Thiazolgruppe ersetzt ist.

Auf die neusten Fortschritte, welche durch die Einführung von Amidophenylpyrazoloncarbonsäurederivaten und Methylphenylpyrazolon in die Rosanthrenfarbstoffe erzielt worden sind, konnte aus Mangel an Zeit nicht näher eingetreten werden .

Schliesslich wird bemerkt, dass die Rosanthrenfarbstoffe infolge eines immer noch mangelnden konkurrenzfähigen Schwefelrotes zur Herstellung waschechter roter Nüancen speziell für den billigen Türkischrotartikel eine grosse Bedeutung erlangt haben.

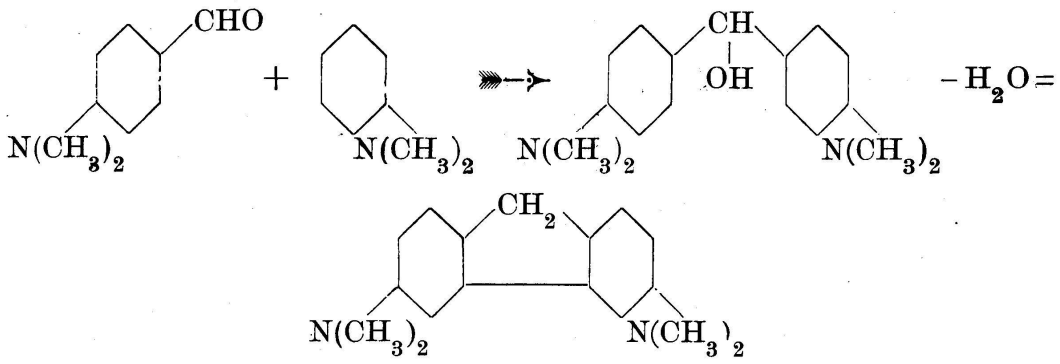
5. Herr Dr. *Alfred Conzetti,* Basel: *Neue Reaktionen aromatischer Aldehyde.*

I. Die Kondensationsreaktionen nach *O. Fischer,* wobei 1 Mol aromatischer Aldehyd mit 2 Mol aromatischem Amin reagieren unter Bildung von Leukokörpern der Malachitgrün- bezw. Krystallviolettreihe zeigen diesen Verlauf nur mit schwach sauren Kondensationsmitteln. Je stärker sauer die Kondensierflüssigkeit ist, desto unvollständiger geht die Reaktion, weil das aus 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Amin entstehende Hydrol sich schwerer mit dem zweiten Mol Amin verbindet. In konzentrierter Schwefelsäure hört die Kondensation mit dem zweiten Mol Amin ganz auf und es entstehen die entsprechenden Hydrole bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand. Andrerseits reagieren bekanntlich die Hydrole in konzentrierter Schwefel-

säure leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten. Es hat sich nun gezeigt, dass 1 Mol p-Alkylamidobenzaldehyd mit 1 Mol aromatischem Amin oder dessen Sulfosäure einerseits und 1 Mol aromatischem Kohlenwasserstoff oder Sulfo- oder Chlorderivat andrerseits mit Hilfe konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur zu *Diamido*derivaten des Triarylmethans kondensiert werden, welche Leukokörper grüner bis blaugrüner Farbstoffe sind. Diese Reaktion liegt dem D. R. P. 169929 der Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy in Basel zu Grunde.

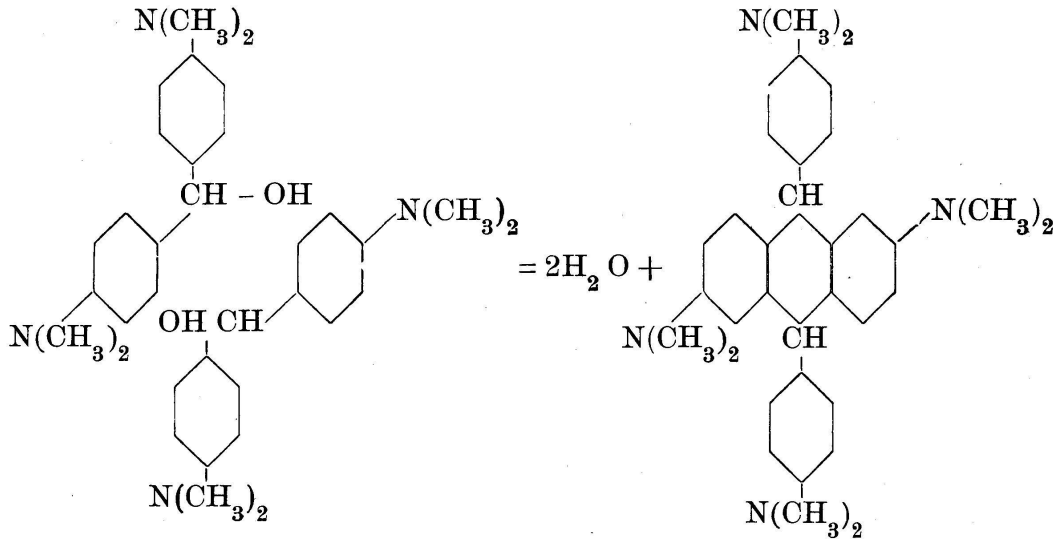
II. Erhitzt man aber 1 Mol Aldehyd und 2 Mol aromatisches Amin mit 4 Teilen 80—100%iger Schwefelsäure ca. 30 Stunden auf 120—125°, so bilden sich Leukokörper einer neuen Reihe, wobei *1 Mol Aldehyd* nur *1 Mol Amin* bindet und das zweite Mol unverändert zurückgewonnen wird. Da diese Körper aus den entsprechenden Hydrolen durch Wasserabspaltung hervorgehen müssen, entsteht aus Michler's Hydrol als Hauptprodukt die gleiche Leukobase wie aus p-Dimethylamidobenzaldehyd und Dimethylanilin. Diese neue Leukobase schmilzt auf dem Wasserbad, ist leicht löslich in organischen Solventien und wird aus der Lösung in 40%iger Essigsäure mit viel Wasser gefällt. Mit Bleisuperoxyd oxydiert sie sich zu einem *blauen, alkaliechten* Farbstoff. Beim Erhitzen von Michler's Hydrol mit konzentrierter Schwefelsäure auf 120—125° entstehen neben dieser Base als Hauptprodukt noch Michler's Keton, Tetramethyldiamidodiphenylmethan und in kleinen Mengen eine schwer lösliche Leukobase, die aus der Eisessiglösung mit wenig Wasser krystallinisch gefällt wird. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisiert daraus in farblosen Nädelchen vom Schmp. 206—207°. Bei der Oxydation entsteht ein *grünblauer, alkaliechter* Farbstoff.

Für das Hauptprodukt, die niedrig schmelzende Leukobase, ist folgende Bildungsreaktion wahrscheinlich:



Also ein *Fluoren*derivat, in der Bildungsweise analog der Entstehung des Phenylchrysofluorens nach *Ullmann*,[1]) im Farbstoffcharakter des Oxydationsprodukts verwandt mit dem Fluorenblau von *Haller*.[2])

Die Leukobase vom Schmp. 206—207° aber wäre ein Derivat des *Diphenyldihydroanthracens*, aus 2 Mol Hydrol gebildet:



Im Farbstoffcharakter des Oxydationsproduktes besteht enge Beziehung zum Phtalgrün.[3]) Diese Formeln müssen noch experimentell bewiesen werden.

---

[1]) Ber. *38*, 2213 (1905).
[2]) Bull. soc. chim. *25*, 752 (1901).
[3]) Haller, Rev. mat. col. *7*, 2 (1903).

6. Herr Prof. Dr. *W. Ostwald,* Grossbothen: *Ueber chemische Nomenklatur.*

Die Vorzüge einer Einheitssprache sind für die Wissenschaft einleuchtend, und es ist damit begonnen, die chemische Nomenklatur in Ido zu schaffen. Es ist dabei möglich, eine vollkommene rationelle Nomenklatur aufzubauen, wobei in der anorganischen Chemie das Prinzip der Addition, in der organischen das der Substitution angewendet wird.

7. Herr Prof. Dr. *E. Wedekind,* Strassburg: *„Ueber Zirkoniumwasserstoff."*

Zirkoniumwasserstoff — eine graue, feinpulverige Substanz von spez. Gew. 5,32 — ist nach der Formel ZrH_2 zusammengesetzt; auch die technischen Präparate der Firma *E. de Haën* in Seelze bei Hannover haben einen entsprechenden Wasserstoffgehalt. Durch Erhitzen im völligen Vakuum bei 800—900° kann man den Wasserstoff vertreiben: es hinterbleibt ein durch wenig Oxyd verunreinigtes Metall, dessen Dichte um fast $1\frac{1}{2}$ Einheiten höher ist, als diejenige des Zirkoniumwasserstoffs. Der Dissociationsdruck des letzteren wurde bis 1100° gemessen; zwischen 850—900° scheint die Dissociation vollkommen zu sein.

8. M. le prof. *Amé Pictet,* Genève, résume quelques travaux faits dans son laboratoire sur une *méthode générale de synthèse dans le groupe de l'isoquinoline* et son application à la reproduction artificielle d'alcaloïdes de l'opium (laudanine, apomorphine, etc.).

9. Herr Prof. Dr. *A. Werner,* Zürich: *Ueber die Raumformeln der Kobaltiake.*

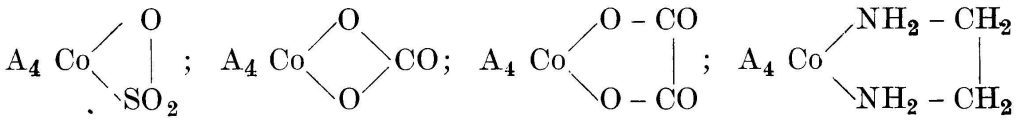
Während über den strukturellen Bau der komplexen Radikale CoA_6 kein Zweifel mehr besteht, ist die Frage nach ihrem räumlichen Bau insofern noch nicht erledigt,

als für die bis jetzt bevorzugte einfachste Annahme, ihre Raumformel entspreche einer oktaedrischen Lagerung der sechs Gruppen um das Kobaltatom, eine zwingende Beweisführung nicht vorliegt. Diese Aufgabe ist nun an Hand eines sehr grossen experimentellen Materials auf folgendem Wege gelöst worden. Durch Untersuchung einer grossen Anzahl von Verbindungen mit komplexen Radikalen $Co\begin{matrix}A_5\\B\end{matrix}$ wurde zunächst festgestellt, dass sie stets nur in einer Form auftreten. Daraus ist zu schliessen, dass sämtliche sechs Koordinationsstellen des Kobalts gleichwertig sind. Die räumliche Formel für das komplexe Radikal (CoA_6) muss somit derart gebaut sein, dass sie für die Radikale $Co\begin{matrix}A_5\\B\end{matrix}$ keine Isomerieerscheinungen erwarten lässt. Dieser Forderung entsprechen nur symmetrisch gebaute Formeln und es kommen deshalb nur folgende in Betracht: 1. die plane Lagerung um das Kobaltatom, 2. die Lagerung nach den Ecken eines Prismas und 3. die Lagerung nach den Ecken eines Oktaeders.

Die beiden ersten Anordnungen ergeben je drei Isomeriemöglichkeiten für komplexe Radikale $Co\begin{matrix}A_4\\B_2\end{matrix}$, während die oktaedrische nur zwei Isomeriemöglichkeiten ableiten lässt, wobei hervorzuheben ist, dass im Verhalten dieser beiden Isomeren ähnliche Unterschiede zu erwarten sind, wie bei den Cis- und Transformen der Aethylenreihe. Um diese theoretischen Folgerungen zu prüfen, wurden etwa 40 Verbindungsreihen mit komplexen Radikalen $(Co\begin{matrix}A_4\\B_2\end{matrix})$ untersucht. In keinem Fall konnten drei isomere Reihen beobachtet werden, dagegen in 15 Fällen das Auftreten von zwei isomeren Reihen, und es ist zu erwarten, dass sich diese Isomerie durch bessere Ausarbeitung der Untersuchungsmethoden noch in verschiedenen andern Fällen wird auffinden lassen.

Das experimentelle Ergebnis spricht somit gegen die plane und prismatische Lagerung und für die oktaedrische.

Um die Isomeren als Cis- und Transverbindungen zu charakterisieren, wurden sie auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen, in denen die beiden Gruppen B zu einem ringgeschlossenen Atomkomplex gehören, untersucht. Hiebei zeigte es sich, dass genau wie bei Fumarsäure und Maleinsäure nur ein Anhydrid besteht, sämtliche isomeren Kobaltverbindungen immer die gleiche Verbindung mit ringgeschlossenem Atomkomplex liefern. Es wurden z. B. Verbindungen mit folgenden komplexen Radikalen aus den Isomeren dargestellt:



Dieses Resultat zeigt in überzeugender Weise, dass die Isomeren sich in der Tat wie Cis-Transisomere verhalten. Aus den erwähnten Tatsachen war nun weiter zu schliessen, dass in den komplexen Radikalen mit ringgeschlossenen Atomkomplexen die letzteren in Cisstellung an das Kobaltatom gekettet sind. Man durfte deshalb erwarten, durch Ersatz dieser zweiwertigen Atomkomplexe durch zwei einwertige Säurereste zu den Cisisomeren zu gelangen und dadurch die Konfigurationsbestimmung durchführen zu können. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Besonders geeignet sind die Carbonatosalze, die sich bei sehr tiefer Temperatur und auch unter andern Bedingungen in sehr guter Ausbeute in die Cis-diacidokobaltiaksalze umwandeln lassen. Durch das nun vorliegende ausgedehnte experimentelle Material, dessen Veröffentlichung nächstens erfolgen soll, wird somit das Problem vom räumlichen Bau der komplexen Radikale CoA_6 und dasjenige der Konfigurationsbestimmung der isomeren Verbindungen mit komplexen Radikalen $Co\begin{smallmatrix}A_4\\B_2\end{smallmatrix}$ endgültig gelöst.

10. Herr Dr. *Jean Piccard,* München, spricht über *die einfachsten chinoiden Farbstoffe.* In der Reihe der *Wurster-*

schen Salze, der halbchinoiden Oxydationsprodukte der methylierten p-Phenylendiamine, fehlten noch einige Glieder, darunter der einfachste Vertreter der Gruppe, das meri-Chinondiimonium-bromid, der Grundtypus der chinoiden Farbstoffe.

Der Vortragende beschreibt die nun vollständige Gruppe der 5 Farbstoffe. Neben der monomolecularen Form beobachtet man noch eine polymere Modifikation derselben. Das kolorimetrische Verdünnungsgesetz für Körper, die in zwei Modifikationen auftreten, beweist auch die Existenz des Tryphenylmethyls in monomolekularem Zustande.