

Es wurden so aus 10 g Diacetbernsteinsäureester 4 g reines destillirtes Acetonylaceton gewonnen, während theoretisch 4.4 g entstehen können. Die Ausbeute betrug demnach 90 pCt. der von der Theorie verlangten.

Eine weitere sehr einfache Methode, um Acetonylaceton aus dem Diacetbernsteinsäureester zu gewinnen, besteht darin, dass man diesen Ester mit der 10—20fachen Menge Wasser ca. 12 Stunden auf 150—170° erhitzt. Nach dieser Zeit ist der Diacetbernsteinsäureester völlig in Acetonylaceton verwandelt, das aus der Lösung in bekannter Weise abgeschieden wird.

Als Nebenproduct entsteht in geringer Menge der anisartig riechende Pyrotritorsäureester.

Die Ausbeute an Acetonylaceton bei dieser Methode steht etwas hinter derjenigen zurück, welche bei der anderen Methode erzielt wird.

Es ist deshalb die Verseifung durch Alkali in der Wärme, namentlich bei Darstellung grösserer Mengen des Acetonylacetons bei weitem vorzuziehen.

Würzburg, im August 1889.

392. Eug. Lellmann: Ueber eine Methode zur Bestimmung der Affinitätsgrössen organischer Basen und Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen [Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August.)

In den nachfolgenden Zeilen mache ich der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über eine Methode, nach welcher ich beabsichtige, die Affinitätsgrössen organischer Basen und Säuren zu ermitteln. Die Methode, deren Anwendung ich mir für einige Zeit vorbehalten möchte, ist eine chemische, auf Massenwirkung beruhende und benutzt den Umstand, dass gewisse organische Farbstoffe, die einen mit Alkalien, die anderen mit Säuren, einen Farbumschlag erleiden. Die Menge des so umgewandelten Farbstoffes lässt sich dann mit Hülfe eines spektrophotometrischen Apparates leicht bestimmen.

Als basischen Farbstoff, der mit Säuren umschlägt und daher zur Bestimmung der Affinität von Basen dienen kann, wählte ich bisher Dimethylamidoazobenzol an; dieses löst sich in 25procentigem Alkohol in genügender Menge zu einer gelben Flüssigkeit, die alle grünen Strahlen durchlässt; wenig Salzsäure färbt die Lösung intensiv roth,

und diese zeigt nun im Grün ein breites Absorptionsband. Das Verfahren ist demnach sehr einfach: man trägt in je gleich grosse Quantitäten einer solchen gelben Lösung die salzsauren Salze der zu vergleichenden Basen im Verhältniss ihrer Moleculargewichte ein und beobachtet nach erfolgter Auflösung in jedem Falle den Farbumschlag; ist er gering, so ist die Base relativ stark und umgekehrt.

Bisher wurden Anilin, α -Naphthylamin und β -Naphthylamin mit einander verglichen; die erhaltenen Zahlen sollen heute noch nicht mitgetheilt werden, da durch eine grössere Beobachtungsreihe eine noch höhere Genauigkeit zu erreichen sein wird; soviel ergibt sich indessen jetzt schon auf das Unzweideutigste, dass die Basicität der genannten Verbindungen in der nachstehenden Reihenfolge sehr merklich abnimmt: Anilin, β -Naphthylamin, α -Naphthylamin. Die Anfügung eines zweiten aromatischen Kernes ¹⁾ an das Anilin schwächt also die Basicität erheblich, und zwar umsomehr, je näher dieser zweite Kern sich der Amidogruppe befindet; so kommt es, dass α -Naphthylamin sich schwächer erweist als die β -Isomere. Es zeigt sich also auch hier wiederum die schon öfters beobachtete negative Natur des aromatischen Kernes.

In ähnlicher Weise sollen nun alle möglichen Basen untersucht werden.

Nach demselben Princip werden sich auch die Affinitätsconstanten organischer Säuren bestimmen lassen, indem man geeignete saure Indicatoren in Anwendung bringt. Bisher habe ich meine Aufmerksamkeit nur der Natur des Phenolhydroxyls geschenkt, dessen Stärke in den drei Oxybenzoëssäuren und im Phenol einer vergleichenden Untersuchung mit Hilfe von Phenolphthaleïn unterworfen wurde. Auch hier sind die genauen Zahlen noch nicht ermittelt, und es sei nur Folgendes mitgetheilt.

Löst man moleculare Mengen Phenols und der Natronsalze der drei Oxybenzoëssäuren, $C_6H_4OH.COONa$, in je gleichen Quantitäten Wasser und fügt gleiche Mengen Phenolphthaleïn zu jeder Lösung, so beobachtet man, wenn in allen vier Fällen eine sehr schwache Natronlauge gleich schnell hinzugefügt wird, dass bei der Salicylsäure fast sogleich intensive Röthung erfolgt, dass beim Phenol die ersten Tropfen ohne Wirkung sind, und dass dann allmählich eine zunehmende Röthung eintritt. Etwas langsamer als beim Phenol zeigt sich die Färbung bei der *m*-Oxysäure und ganz erheblich langsamer bei der *p*-Oxybenzoëssäure. Hieraus ergibt sich, dass die Gruppe $COONa$ auf ein in der Orthostellung befindliches Hydroxyl schwächend, auf ein am

¹⁾ Oder richtiger gesagt: Die Substitution des Ringes C_4H_4 für H_2 im Anilin etc.

Metapunkte vorhandenes ein wenig verstärkend, dagegen auf das Parahydroxyl sehr merklich verstärkend wirkt.

Analogien zu dieser merkwürdigen Erscheinung, dass nämlich eine und dieselbe Atomgruppe auf eine andere sowohl schwächend wie verstärkend wirken kann, je nach der relativen Lage beider im Molekül, hat Ostwald in seiner umfangreichen Abhandlung¹⁾ über die Affinitätsgrössen organischer Säuren angeführt, und zwar zeigt sich diese Erscheinung gerade an den Oxybenzoëssäuren noch einmal in anderer Weise: die Salicylsäure sowie die *m*-Oxybenzoëssäure ergeben sich nach Ostwald's Versuchen über die Leitfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen als stärker im Vergleich mit ihrer Muttersubstanz, der Benzoëssäure, während die *p*-Oxysäure ganz merklich schwächer als diese ist, d. h. das Phenolhydroxyl kann je nach seiner Stellung sowohl verstärkend wie schwächend auf die Carboxylgruppe wirken.

Ein Umstand soll hier noch erwähnt werden. Ostwald, der nach seiner physikalischen Methode nur die Affinität der Carboxylgruppe in den drei Oxybenzoëssäuren misst, erklärt die *p*-Oxysäure für die schwächste der drei Isomeren, während sie im Kampfe mit einer anderen Säure (dem Phenolphthaleïn) sich doch mehr Alkali erobert als ihre beiden Isomeren unter denselben Bedingungen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mir erlauben, die Lösung eines Räthselns zu versuchen, auf das Ostwald gestossen ist. Seine Affinitätsbestimmung einer aus *p*-Toluidin durch Sulfoniren gewonnenen Substanz lässt sich mit einer Orthoamidodisulfonsäure nicht in Einklang bringen, und nur eine solche soll sich nach allen Analogien, wie Hr. Ostwald meint, hierbei bilden können. Nun sind aber beim Sulfoniren des *p*-Toluidins von mehreren Chemikern die beiden theoretisch möglichen Isomeren neben einander gewonnen worden, und wenn Hr. Ostwald mit einem solchen Gemisch beobachtet hätte, so liessen sich seine Zahlen leicht erklären. Dass die Constanten, wie das sonst bei Gemischen der Fall sein soll, keine erhebliche Abnahme zeigen, scheint hier wenigstens kein ausreichender Beweis für die Einheitlichkeit der untersuchten Substanz zu sein.

Weitere Mittheilungen über das oben skizzirte Gebiet werde ich in einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. H. Gross machen.

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 3, 3–5.
