{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1886 . Jan.-Marz.

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 le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans 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.

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1886

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPm9

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

ECOLE PARIS - BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITÉ ORS

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

NEUNZEHNTER JAHRGANG.

JANUAR—JUNI.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1886.

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

Sitzung vom 11. Januar 1886.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, die erste Sitzung im neuen Jahre alsbald mit einer Trauerbotschaft eröffnen zu müssen. Am 16. December wurde der Gesellschaft

Hr. Dr. WILHELM LA COSTE

Assistent und Privatdocent an der technischen Hochschule zu Aachen

in der Blüthe der Jahre, nach kurzer, schwerer Krankheit durch den Tod entrissen. Mit ihm ist eine junge, frische Kraft geschieden, welche durch das, was sie in der Wissenschaft bereits geleistet, zu den schönsten Hoffnungen berechtigte. Die technische Hochschule in Aachen verliert in ihm einen eifrigen, anregenden Lehrer, unser Verein einen fleissigen und talentvollen Mitarbeiter.

Von einem Freunde sind dem Vorstande der Gesellschaft bereits nähere Nachrichten über den früh Vollendeten zugesagt.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Geschiedenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest das folgende, von dem Herrn Präsidenten der Gesellschaft eingesandte Schreiben:

Hrn. Prof. Dr. Ferd. Tiemann,
d. z. Schriftführer der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

»Ihr v. Schreiben vom 20ten, durch welches Sie mir mittheilen, dass die Chemische Gesellschaft in ihrer Sitzung vom 18ten c. mich zu ihrem Präsidenten für das Jahr 1886 erwählt hat, ist mir vor einigen Tagen zugekommen.«

»Ich nehme diese Wahl selbstverständlich an und ersuche Sie ergebenst, der Gesellschaft meinen ganz besonderen Dank dafür auszusprechen, dass sie mich grade für das Jahr zum Präsidenten erwählt hat, in welchem die Deutsche Chemische Gesellschaft am Ort ihres Sitzes die Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte wird begrüssen können.«

Mit grösster Hochachtung

Aug. Kekulé.

Der Schriftführer berichtet ferner, dass die in der General-Versammlung vom 18. December 1885 gewählten Mitglieder des Vorstandes die auf sie gefallene Wahl angenommen haben, so dass der Vorstand 1886 in folgender Weise zusammengesetzt ist:

Vorstand für 1886.

Präsident:
A. Kekulé.

Vice-Präsidenten:
A. v. Baeyer. A. W. Hofmann.
J. Wislicenus. C. Scheibler.

Schriftführer:
F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:
W. Will. Eug. Sell.

Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Bibliothekar:
S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
A. Geyger.	O. Döbner.
H. Wichelhaus.	E. Baumann.
A. Bannow.	E. Fischer.
G. Krämer.	V. Meyer.
C. A. Martius.	G. Ciamician.
C. Schotten.	F. Rose.
C. Liebermann.	C. Schmidt-Dorpat.
E. Salkowski.	R. Hasenclever.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Heinrich Zikes, Wien;

Max Wenzig,
Arthur Kessler,
Richard Arheidt,
} Würzburg;

Henri Balay,
Freddy Blum,
Jacomir Franêk,
Emile Lang,
Léon Leva,
Alex. Kapoustine,
Jean Uebelmann,
Henry Ulrich,
Emile Trautmann,
Edouard Orth,
Jean de Coppet,
} Mülhausen i./E.;

Ernst Heim,
C. Klüss,
R. Holtzwart,
A. Russmann,
H. Marquardt,
F. Hallgarten,
} Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Josef Spilka, Assist., Reichenberg (durch H. v. Perger und F. Tiemann);

J. Coebergh, Leiden (durch C. Hensgen und J. M. van Bemmelen);

W. H. Richardson, Zürich (durch W. H. Perkin und H. E. Armstrong);

Heinrich Hupfeld, Zürich (durch A. Hantzsch und F. P. Treadwell);

Dr. Carl Auwers, Trier, Weberstr. 80 (durch M. Loeb und A. Reissert);

Johann Mohler,
L. Oeconomides,
G. Pfeiffer,
} Zürich (durch A. Hantzsch und F. P. Treadwell);

Traugott Sandmeyer, Zürich (durch A. Hantzsch und H. Goldschmidt);

Oskar Bally,
Franz Maass,
Karl Schniter,
A. Baither,
C. Matzudaira,
Th. Heidlberg,
techn. chem. Laborator. des Polytechn. Zürich (durch J. Schmid und G. Lunge);

Herm. Wittkopp,
Karl Stalars,
Charles C. Selden,
Maurice Gautier,
Paul Bendix,
Emil Schürmann,
Ferd. Reuter,
Johannes Stursberg,
Bonn, Laborator. d. Hochschule (durch A. Kekulé und R. Anschütz);

Waldemar Frentzel, Schlossweg 3 a, Heidelberg (durch J. Frentzel und P. Ehestaedt);

Dr. M. Lange,
Dr. W. Majert,
Grünau b./Berlin (durch L. Landshoff und P. J. Meyer);

B. Hötte,
A. Senf,
T. Peters,
P. Richter,
N. Zelinsky,
Leipzig, chem. Labor. (durch E. Beckmann und F. Just);

Paul Gaedt,
Adolf Eberty,
Marburg (durch Th. Zincke und W. Roser);

Hermann Wimmer, Berlin, Kesselstr. 20 (durch B. Fischer und O. Liebreich);

Ernst Dittrich,
Felix Fryza,
Nathan Forell,
Martin Weudriner,
Breslau, chem. Univers.-Labor. (durch V. v. Richter u. F. Tiemann);

Otto Helmers, Berlin, Georgenstr. 46, II (durch S. Gabriel und H. Stolte);

Richard Dorstewitz,
Edward Berghaussen,
Leipzig, chem. Labor. (durch A. Weddige und E. Mennel);

Friedrich Kühn, Würzburg, Maxstr. 4 (durch A. Roder und C. Klotz);

Felix Dürr,
E. Fickert,
Samuel Werner,
Gustav Olberg,
J. C. Schonveld van der Cloet,
Heinrich Riedel,
Freiburg i./Br., Univers.-Labor. (durch A. Claus und C. Willgerodt);

P. v. de Locht, Albert Heyer, Felix Bauer, Otto Claussen, Reinhold Wolfien, Heinrich Klocke, Freiburg i./Br., Univ.-Labor. (durch A. Claus und C. Willgerodt);

Dr. W. Sieber, Hermann Schwitzer, Wien VI, techn. Gewerbem. (durch R. Dinow und L. Liechti).

Charles Walker, stud. of Chemistry, Knoxville U. S. A. (durch W. E. Moses und W. A. Noyes);

Massuo Ikuta, Berlin, Oranienburgerstr. 9/10 III (durch W. Will und H. Leymann);

Otto Kühling, Berlin (durch A. Kossel und C. Schotten);

Hermann Grünwald, Berlin, Eugen Lax, Neisse (durch C. Friedheim und F. Raschig);

Egmont Schnyder, Gesellschaft f. chem. Industrie in Basel (durch R. Gnehm und J. Kunz).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1885. No. 12. Kristiania.
135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. IV, No. 7. Leyde.
144. Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia 1885. No. 6. Milano.
152. Supplements annuale alla enciclopedia di chimica. No. 12. Torino.
26. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. IV, Lfrg. 11. Braunschweig.
513. Chittenden, R. H. Studies from the laboratory of physiological chemistry Sheffield scientific school of Yale college. For the year 1884—1885. New Haven.
1823. Spady, Johann. Ueber α-Isobutyl-β-isopropylchinolin und dessen Umwandlungsproducte. Inaug.-Dissert. (Basel). München 1885.
1824. Wiley, Harvey W. Experiments with diffusion and carbonation at Ottawa, Kansas. Washington 1885.
1825. Department of agriculture. Methods of analysis of commercial fertilizers. Washington 1885.
1826. Mascareñas, Eugenio y Jaime Santomá. Estudio analitico de vinos Catalanes. Barcelona 1885.
1827. Milani, Antonio. Sulla preparazione farmaceutica del nitrato d'amile. Roma 1885.
1828. Müller, Rudolf. Schädigen die Kirchhöfe die Gesundheit der Lebenden? Dresden 1885.
1829. Calman, Albert. Ueber einige Derivate des Benzoylessigäthers. Inaug.-Diss. (Erlangen). Mainz.
1830. Hegel, Sigmund. Synthese von Indolderivaten. Inaug.-Diss. (Erlangen). Würzburg 1885.
1831. American institute of mining engineers. Sep.-Abdrücke.

1832. Krousler, U. Ueber eine Methode zur Beobachtung der Assimilation und Athmung der Pflanzen und über einige diese Vorgänge beeinflussende Momente.
1569. Errera, Léo. Sur l'existence du glycogène dans la levure de bière.
1570. Widman, Oskar. Studien in der Cuminreihe.
149. Scheibler, C. Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie. XIV. Bd. 1885.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

1. J. Plöchl: Ueber Orthonitroglycine [1]) und ihre Reductionsproducte.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die der Amidoessigsäure entsprechende Verbindung der aromatischen Reihe, nämlich die Anilidoessigsäure, auch Phenylglycin oder Phenylglycocoll genannt, entsteht mit nahezu theoretischer Ausbeute, wenn man 1 Molekül Monochloressigsäure mit 2 Molekülen Anilin in wässeriger Lösung einige Zeit erhitzt. In ähnlicher Weise reagiren andere primäre aromatische Basen mit Chloressigsäure, z. B. die Toluidine u. s. w.

Die ungemein schwach basischen Nitroderivate des Anilins und seiner Homologen geben nun mit Chloressigsäure in wässeriger wie

[1]) Ich bediene mich der Kürze halber dieser einmal gebräuchlichen Bezeichnungsweise, wiewohl ich deren Uncorrectheit nicht verkenne. Man versteht nämlich unter dem allgemeinen Namen »Glycine« strenge genommen nur die *α*-Amidosäuren der fetten wie aromatischen Reihe, d. i. solche Verbindungen, in denen die Amidogruppe intact bleibt und die Substitution nur für Wasserstoffatome statthat, die an Kohlenstoffatomen sitzen, z. B.:

CH_2NH_2	C_6H_5	CH_3
⋮	⋮	⋮
COOH	$CHNH_2$	$CHNH_2$
	⋮	⋮
	COOH	COOH
Glycin oder Glycocoll *par excellence*	Phenylglycin oder Phenylglycocoll	Methylglycin oder Alanin.

alkoholischer Lösung gekocht kaum Spuren der betreffenden Nitroglycine, wohl aber setzen sie sich, in wässeriger Lösung sowohl wie im trockenen Zustande mit der reactionsfähigeren Bromessigsäure erhitzt, in die entsprechenden sogenannten Glycine um.

o-Nitrophenylglycin (Nitranilidoessigsäure),

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (1)\\ NH\text{---}CH_2\text{---}COOH\ (2).\end{cases}$$

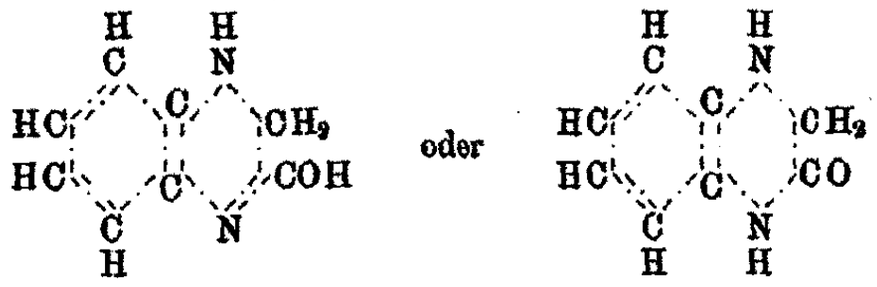
Diese schön krystallisirte Verbindung kann leicht durch Erhitzen von ungefähr gleichen Gewichtstheilen *o*-Nitranilin und Bromessigsäure in wässeriger Lösung erhalten werden. Am zweckmässigsten stellt man sie aber dar, indem man beide Substanzen im Oelbade etwa eine Stunde einer Temperatur von 120—130° aussetzt. Die anfangs klare Schmelze wird bald von Krystallen des gebildeten Nitrophenylglycins durchsetzt; wenn sich diese anscheinend nicht mehr vermehren, zieht man die Nitranilidoessigsäure mit verdünntem Ammoniak aus, während unverändertes Nitranilin zurückbleibt. Aus der klaren, rothbraun gefärbten, ammoniakalischen Lösung fällt Mineralsäure das Nitroglycin als gelben, krystallinischen Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin es sich leicht löst, wird es in derben, prismatischen Krystallen von dunkelrother Farbe erhalten. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	48.67	48.98 pCt.
H	4.21	4.08 »
N	14.32	14.28 »

Das reine Nitrophenylglycin schmilzt bei 192—193° unter lebhafter Zersetzung, ist wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser. 50procentige Essigsäure löst dasselbe in der Hitze fast ebenso leicht wie Alkohol und lässt es in der Kälte wieder ausfallen. Aether nimmt die Verbindung nur in sehr geringer Menge auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht gelöst, beim Verdünnen scheidet es sich wieder unverändert ab.

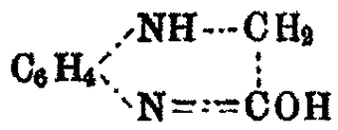
Das Nitrophenylglycin hat den biceptischen Charakter des Phenylglycins durch den Eintritt der Nitrogruppe völlig eingebüsst; es besitzt prononcirt saure Eigenschaften und bildet mit Basen schön krystallisirte Salze. Das sehr beständige Ammoniaksalz erhielt ich in prachtvoll glänzenden, gelbrothen, flachen Prismen.

Oxydihydrochinoxalin,



Es schien mir einiges Interesse zu bieten, das *o*-Nitrophenylglycin der Reduction zu unterwerfen, um zu sehen, ob das sich bildende Amidoglycin der Orthostellung sich ebenso verhält, wie die aus der *o*-Nitrohydrozimmtsäure entstehende Amidosäure, d. h. wie diese in sein inneres Anhydrid übergeht.

Sowohl das freie Nitrophenylglycin wie sein Methyläther, dieser unter gleichzeitiger Verseifung, liefern nun bei der Reduction die Anhydrobase. Ob die Anhydritificirung im Sinne der Carbostyril- oder jenem der Hydrocarbostyrilbildung vor sich geht, vermag ich nicht zu entscheiden; indessen scheint mir, nach dem Charakter der Verbindung zu schliessen, das erstere am wahrscheinlichsten zu sein, so dass der Base die folgende Constitution zukäme:



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man am besten, wie folgt:

Das *o*-Nitrophenylglycin wird mittelst Zinn und Salzsäure reducirt, die klare, mit Wasser verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt und nach Entfernung des Schwefelzinns die Base sofort durch Zusatz von kohlensaurem Natron bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction ausgefällt. Auf diese Weise scheidet sich das Oxydihydrochinoxalin in sehr schönen, glänzenden, farblosen oder höchstens schwach grau aussehenden Nadeln (Prismen) zum grössten Theil aus; der in Lösung gebliebene Theil kann durch wiederholtes Ausäthern gewonnen werden. Die so erhaltene, lufttrockene Base schmilzt bei 93—94° und besitzt nach Analyse und Wasserbestimmung die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O + H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	57.41	57.83 pCt.
H	6.48	6.02 »
N	16.74	16.86 »

Die Substanz verliert über Schwefelsäure leicht ihr Krystallwasser. Gefunden wurden 10.5 pCt. Wasser; für ein Molekül Wasser berechnen sich 10.8 pCt.

Die wasserfreie Base schmilzt bei ca. 130°. Gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel verhält sie sich wie folgt:

In kaltem Wasser ist sie schwer, etwas leichter in heissem löslich; in Alkohol ist sie leicht, in Aether ziemlich löslich; Benzol, Chloroform und Petroleumäther nehmen nur sehr wenig von der Verbindung auf.

In Säuren sowohl wie in ätzenden Alkalien löst sich die Anhydrobase leicht unter Salzbildung; in kohlensauren Alkalien löst sie sich in der Hitze leicht und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Die sauren Lösungen färben sich alsbald an der Luft roth bis rothbraun und scheiden einen amorphaussehenden, rothen Körper ab; auch die alkalischen Lösungen verändern sehr bald ihre Farbe, indem sie offenbar durch Sauerstoffaufnahme in ein schmutziges Braun übergehen.

Die Kaliumverbindung der Base ist sehr leicht löslich in Wasser und überschüssiger Kalilauge, während die Natriumverbindung in Wasser ebenfalls leicht, in überschüssiger Natronlauge aber sehr schwer löslich ist und sich in Form kleiner Blättchen ausscheidet.

Durch öfteres Umkrystallisiren und längere Berührung mit feuchter Luft verändert die Anhydrobase sowohl ihr äusseres Ansehen wie ihre Eigenschaften; sie verwandelt sich in eine viel höher schmelzende, in etwas derberen Prismen krystallisirende Verbindung, die jedoch noch dasselbe Verhalten gegen Säuren und Alkalien zeigt, wie ihre Muttersubstanz.

Orthonitrotolylglycin,

$$C_6H_3\begin{cases}NH-CH_2-COOH & (1)\\ NO_2 & (2)\\ CH_3 & (4).\end{cases}$$

Das zur Darstellung dieses Nitrotolylglycins erforderliche Nitrotoluidin von der Stellung 1. 2. 4. wurde nach der Methode von Nölting (diese Berichte XVII, 264) bereitet.

Die Ueberführung des Nitrotoluidins in das entsprechende Glycin geschah ganz in derselben Weise, wie beim Nitroanilin angegeben. Das Nitrotolylglycin von der angegebenen Stellung schmilzt bei 189 bis 190° unter stürmischer Zersetzung. Es löst sich wie das Nitrophenylglycin, dem es in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist, sehr wenig in kaltem Wasser und Aether. Von heissem Alkohol wie heisser Essigsäure wird es in grösserer Menge aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten daraus in rothbraunen, weniger gut ausgebildeten, prismatischen Kryställchen. Es besitzt wie das Nitrophenylglycin ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Basen gut krystallisirte Salze.

Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten Präparats ergab nachstehende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	51.7	51.42 pCt.
H	4.89	4.76 »
N	13.02	13.33 »

Oxydihydrotoluchinoxalin.

Das *o*-Nitrotolylglycin geht bei der Reduction der Nitrogruppe durch die gewöhnlichen Reductionsmittel ebenso spontan in die Anhydrobase über wie das *o*-Nitrophenylglycin. Nach Abscheidung des Zinns und Concentrirung der sauren Lösung durch Eindampfen kann die Base ebenso durch Fällen mit kohlensaurem Natron gewonnen werden.

Was die Eigenschaften dieser Base anlangt, so gleichen sie völlig denen der im Vorstehenden beschriebenen. Sie ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether; Säuren und ätzende Alkalien lösen sie leicht unter Salzbildung. Das salzsaure Salz dissociirt in starker Verdünnung. Natronlauge im Ueberschuss erzeugt eine schwer lösliche, in Blättchen sich abscheidende Natriumverbindung. Die sauren Lösungen der Base setzen beim Eindampfen oder beim Stehen an der Luft einen rothen Körper ab. Den Schmelzpunkt der Base fand ich stets sehr hoch bei ca. 265°.

Hinsberg[1]), der denselben Körper kürzlich auf anderem Wege erhalten hat, giebt einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 124°, an. Durch wiederholte Darstellungen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, ein Präparat von ähnlichem Schmelzpunkt zu erhalten, so dass man beinahe versucht wäre, trotz der grossen Uebereinstimmung aller übrigen Eigenschaften die beiden Körper für nicht identisch zu erklären.

Die analytischen Befunde der über Schwefelsäure getrockneten Substanz sind die folgenden:

	Gefunden	Berechnet
C	66.29	66.66 pCt.
H	6.67	6.17 »
N	17.41	17.2 »

Bezüglich der Constitutionsfrage dieser Base mag dasselbe gelten, was oben für das Oxydihydrochinoxalin gesagt wurde, d. h. es muss vorderhand unentschieden bleiben, ob dem Körper die Lactam- oder Lactimformel zukommt. Hinsberg lässt diese Frage gleichfalls offen.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2870.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dass hiermit ein allgemeinerer Weg angezeigt sein dürfte, aus Orthonitroglycinen derartige Anhydroverbindungen oder Chinoxalinderivate darzustellen.

München, den 6. Januar 1886.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

2. S. Lustig: Beiträge zur Kenntniss des Carvacrols und seiner Derivate.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 11. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Carvacrol, Oxycymol, findet sich fertig gebildet im ätherischen Oel von Satureja hortensis L. bis zu 30 pCt., ausserdem kommt es reichlich bis zu 80 pCt. in Origanumoelen vor, welche unter dem Namen Spanisch-Hopfenöl oder Cretisch-Dastenöl in den Handel gelangen. In geringer Menge ist es zugleich mit dem isomeren Thymol im Oel von Thymus Serpyllum enthalten [1]).

Die Geschichte seiner Entdeckung und Darstellung aus dem Kümmelöl und Campher, sowie die betreffende Literatur ist in den Arbeiten von Kekulé und Fleischer [2]) und von Flückiger [3]) eingehend behandelt, so dass es erübrigt, sie hier aufs Neue zu reproduciren. Den Arbeiten von Kekulé verdanken wir die Klarlegung des chemischen Verhaltens und der Structur des Carvacrols, sowie die Kenntniss einer Anzahl Derivate. Jacobsen [4]) erhielt dann durch Schmelzen des Carvacrols mit Kaliumhydroxyd Oxyterephtalsäure und Isooxycuminsäure.

Immerhin war nur eine kleine Anzahl von Derivaten des Carvacrols bekannt, die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes versprach daher noch eine lohnende Ausbeute.

Das zu nachstehenden Versuchen benutzte Carvacrol wurde theils aus reinem Carvol, theils aus einem Gemisch von Carvol und Kümmelöl, theils direct aus dem Kümmelöl durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure dargestellt. Bei Anwendung von reinem Carvol war die

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1879, 215, 1, und diese Berichte XV, 816.
[2]) Diese Berichte VI, 934 u. 1037.
[3]) Diese Berichte IX, 468.
[4]) Diese Berichte XI, 1058.

Einwirkung wohl eine etwas heftigere, doch war dieselbe nie so stark, dass ein Theil der Flüssigkeit herausgeschleudert wurde oder gar eine Explosion eintrat, wie dies Kekulé und Fleischer in ihrer Arbeit über »Carvol und Carvacrol« (l. c.) angeben. Als beste und ergiebigste Methode stellte sich nach mehrfachen Versuchen das nachstehende Verfahren heraus.

50 g Carvol werden mit 50 g käuflichem Kümmelöl verdünnt und nach Hinzufügung von 12 g glasiger Phosphorsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler während 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die anfangs wasserhelle oder nur schwach gelbliche Flüssigkeit färbt sich dabei immer dunkler, indem ein Theil verharzt, und wird schliesslich nach beendigter Reaction tief rothbraun. Es ist zweckmässig, die jetzt dicke Flüssigkeit noch warm aus dem Kolben abzuziehen, da beim Erstarren der Phosphorsäure das Gefäss gewöhnlich springt. Das filtrirte Oel wird destillirt und der zwischen 232—237° C. übergehende Antheil besonders aufgefangen. Durch wiederholte fractionirte Destillation wird das Carvacrol rein erhalten, während die Behandlung mit Kalilauge die vollständige Beseitigung des unverändert gebliebenen Carvols nicht bewirkt, wie wiederholte Versuche gezeigt haben.

Die Reinheit des auf diesem Wege dargestellten, fast farblosen Carvacrols wurde durch seine Eigenschaften, den Siedepunkt bei 236° und die Analyse festgestellt [1]).

Carvacrolnatrium.

Zur Gewinnung der reinen Natriumverbindung wurde Carvacrol in dem 4—5fachen Volum des zwischen 50—60° siedenden Petroläthers aufgelöst und dieser Lösung dünne Scheiben metallischen Natriums allmählich zugefügt. Es fand sofort eine Einwirkung unter starker Gasentwickelung und Erwärmung der Flüssigkeit statt. Das Natrium blieb einige Zeit metallisch glänzend, dann bedeckte es sich allmählich mit einer weissen Salzkruste, welche wiederholt mit dem Glasstabe zerdrückt wurde, um der Lösung neue Berührungspunkte mit dem Metall zu bieten. Sobald die Einwirkung vollständig aufgehört hatte, wurde nach Entfernung des überschüssigen Natriums der Niederschlag so lange mit Petroläther ausgewaschen, als derselbe beim Verdampfen noch einen Rückstand hinterliess.

Das Carvacrolnatrium ist im reinen Zustande ein weisses, krystallinisches Pulver, welches begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und sich in eine anfangs gelbliche und später dunkelbraune, schmierige Masse verwandelt. Durch Zusatz von Wasser oder Säuren wird wieder Carvacrol abgespalten.

---

[1]) S. Lustig, Inaug.-Dissert., Breslau 1885, S. 12.

0.401 g lieferten 0.145 g Na_2CO_3, entsprechend 13.64 pCt. Na. Berechnet für $C_{10}H_{13}ONa$ 13.37 pCt.

Aethylcarvacrol.

Zur Synthese des Aethyläthers wurden 10.636 g Carvacrolnatrium mit der äquivalenten Menge Jodäthyl, 9.65 g, in eine Röhre eingeschmolzen und diese mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich die anfangs dunkelbraune Masse in eine hellgelbe verwandelt. Nach Beendigung der Reaction wurde der Inhalt der Röhre mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit filtrirt und der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wurde nun fractionirt. Von 228°, bei welcher Temperatur die ersten Tropfen übergingen, stieg das Thermometer langsam auf 235°, welche Temperatur längere Zeit constant blieb und wobei der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirte. Dann stieg die Temperatur rasch auf 250° und wurde hier, da nichts mehr überging, die Destillation abgebrochen.

Der Aethyläther des Carvacrols ist von ölartiger Consistenz, doch ziemlich leichtflüssig, leichter wie Wasser, und von eigenthümlichem, an Carotten erinnerndem Geruch. Siedepunkt 235° C.

1) 0.2555 g gaben 0.228 g Wasser und 0.7535 g Kohlensäure.

2) 0.2272 g gaben 0.202 g Wasser und 0.673 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_{13}OC_2H_5$
C	80.43	80.78	80.90 pCt.
H	9.91	9.87	10.11 »
O	—	—	8.99 »
			100.00 pCt.

Benzoylcarvacrol.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden äquivalente Mengen, 6 g Carvacrol und 5.62 g Benzoylchlorid in ein Glasrohr eingeschmolzen und 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Masse hatte sich dunkelbraun gefärbt und erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch. Beim Oeffnen des Rohres entwickelten sich Ströme von Chlorwasserstoff und der Inhalt wurde bei wenig erhöhter Temperatur wieder flüssig. Die Masse wurde mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und dann durch Chlorcalcium entwässert.

Der Benzoyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges, gelbgrün gefärbtes Oel, schwerer wie Wasser. Frisch dargestellt ist er geruchlos, nach längerem Stehen zeigt er einen schwachen Geruch. Der Siedepunkt liegt über 260°. Bei der Destillation wird er

zerlegt. Er reagirt völlig neutral, durch Alkalien wird er in Carvacrol und Benzoësäure gespalten.

1) 0.246 g gaben 0.7231 g Kohlensäure und 0.1623 g Wasser.

2) 0.2152 g gaben 0.6325 g Kohlensäure und 0.1404 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{13}OC_7H_5O$
C	80.10	80.16	80.32 pCt.
H	7.32	7.24	7.08 »
O	—	—	12.60 »
			100.00 pCt.

Acetylcarvacrol.

Aequivalente Mengen, 6 g Carvacrol und 3.14 g Acetylchlorid, wurden im geschlossenen Rohr 12 Stunden erhitzt. Das Product wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und über Chlorcalcium entwässert.

Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer wie Wasser.

0.2135 g gaben 0.5891 g Kohlensäure und 0.1565 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}OC_2H_3O$
C	75.25	75.00 pCt.
H	8.14	8.33 »
O	—	16.67 »
		100.00 pCt.

Einwirkung von Chloroform und Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung auf Carvacrol.

Die Phenole geben nach der von K. Reimer und F. Tiemann[1]) entdeckten Reaction bei Behandlung mit Chloroform und concentrirten Alkalilaugen Oxyaldehyde.

Zur Ausführung der Reaction werden 20 g Carvacrol und 60 g Natriumhydroxyd in 100 g Wasser gelöst im Kolben mit Rückflusskühler erwärmt. Nachdem die Temperatur auf 50—60° C. gestiegen war, wurden unter häufigem Umschütteln 16 g Chloroform tropfenweise zugesetzt. Es fand sofort eine lebhafte Einwirkung statt, welche sich durch bedeutende Erhöhung der Temperatur sowie durch eine eigenthümliche Farbenänderung kund gab. Die anfangs farblose oder nur schwach gelbe Flüssigkeit färbte sich schon bei Zusatz der ersten Tropfen Chloroform hellviolett und wurde bei weiterem Zusatz desselben immer dunkler, bis sie zuletzt ein tiefrothes Aussehen gewann.

---

[1]) Diese Berichte IX, 824.

Nach einem halbstündigen Kochen konnte die Reaction als beendigt angesehen werden. Die kleine Menge überschüssigen Chloroforms wurde abdestillirt und nach dem Erkalten Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zugesetzt, wobei sich ein dunkelbraunes Oel abschied. Durch Einleiten von Wasserdämpfen in die siedende Flüssigkeit destillirte ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage theilweise auf dem Wasser schwamm, theilweise specifisch schwerer untersank und sich am Boden sammelte. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als noch Oeltropfen übergingen. In dem Kolben blieb neben einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit ein dunkelbraunes, fast schwarzes Harz zurück, welches nach dem Erkalten zu einer spröden Masse erstarrte.

Das im Destillat auf dem Wasser schwimmende Oel war unzersetztes Carvacrol. Die auf dem Boden der Vorlage befindliche specifisch schwerere ölartige Flüssigkeit wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wurde. Das Oel wurde dann durch Filtration möglichst vom Wasser befreit und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Analyse des Oels gab nicht genau die für den gesuchten Aldehyd, $C_{10}H_{12}\begin{cases}OH\\CHO\end{cases}$, berechneten Zahlen. Sowohl der Kohlenstoff- wie Wasserstoffgehalt lag meist mehr als $^1/_2$ pCt. zu hoch. Es ist dies auf das Vorhandensein geringer Mengen Carvacrol zurückzuführen.

Der Aldehyd stellt ein hellgelbes Oel dar, welches im Wasser untersinkt. Die alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung nach einiger Zeit einen glänzenden Silberspiegel. Bei Zusatz einer alkoholischen Eisenchloridlösung zum Aldehyd tritt eine tief dunkelgrüne Färbung ein.

Mit saurem Kaliumsulfit wird, wie dies auch bei anderen aromatischen Aldehyden der Fall ist, keine krystallisirbare Verbindung erhalten. Mit Wasserdämpfen ist der Aldehyd flüchtig, dagegen kann er für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden, er zeigt keinen feststehenden Siedepunkt. Bei ca. 236° C. begann er zu sieden, doch gingen erst bei 240° die ersten Antheile über. Zwischen 240—244° war das Destillat grün gefärbt, von 244—250° rosenroth, von da ab bis zu ca. 260°, wo die Destillation abgebrochen wurde, wurde es wieder dunkelgrün. Nach längerem Stehen nahmen sämmtliche Fractionen wieder die ursprüngliche Färbung des Aldehyds an.

Im Siedekölbchen war nach beendigter Destillation ein dickflüssiges Oel von harzartigem Aussehen zurückgeblieben. Nach einigen Tagen schieden sich in diesem Harze lange, nadelförmige Krystalle aus, welche in kaltem Wasser fast unlöslich waren, in heissem Wasser dagegen sich ziemlich leicht lösten. Ihre übrigen Eigenschaften, wie

die Grünfärbung einer alkoholischen Eisenchloridlösung, ihre Löslichkeit in Ammoncarbonat u. s. w. machte ihre Identität mit der Säure zweifellos, welche durch directe Oxydation des Aldehyds durch Kaliumpermanganat erhalten wurde.

E. Nordmann [1]) hat dieselbe Reaction, die Behandlung des Carvacrols mit Chloroform und Natronlauge ausgeführt und dabei nur den bei der Destillation des Aldehyds im Kolben bleibenden Rückstand der Untersuchung unterworfen. Er zog daraus durch Aether einen in weissen Blättchen krystallisirenden Körper von der erwarteten Zusammensetzung, welcher bei 96° schmolz, sich gegen primäres Alkalisulfit und alkoholische Eisenchloridlösung indifferent verhielt und sich an der Luft nicht oxydirte. Diese Krystalle sind von mir auch beobachtet, aber nicht weiter untersucht worden. Sollte hier nicht eine polymere Modification des Aldehyds vorliegen?

Durch Behandeln des Aldehyds mit äquivalenten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether wurde ein krystallisirtes Aldoxim erhalten, dessen Eigenschaften und Stickstoffgehalt zweifellos den gesuchten Körper charakterisirten, dessen Menge aber zu einer Analyse nicht ausreichte.

Oxydation des Carvacrotinaldehyds durch Kaliumpermanganat.

Beim längeren Stehen an der Luft scheiden sich im Aldehyd lange, feine Nadeln aus, er verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff theilweise in die zugehörige Säure. Durch Oxydation des Aldehyds mit einer kalt gesättigten Kaliumpermanganatlösung wurde diese Säure in grösserer Menge erhalten. Die Reaction war beendet, sobald die Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärbt wurde. Nachdem das Mangansuperoxyd sich abgesetzt hatte, wurde filtrirt. Das Filtrat war vollständig klar, fast wasserhell und von neutraler Reaction. Bei Zusatz weniger Tropfen Salzsäure trat eine milchige Trübung der Flüssigkeit ein, und nach einiger Zeit setzten sich sehr lange, dünne, schneeweisse Nadeln am Boden des Gefässes ab. Sie wurden mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaction gewaschen und schliesslich im Exsiccator getrocknet.

Auch bei der Behandlung des Aldehyds mit alkoholischer Kalilauge kann die Säure leicht, wenn auch nicht in so reinem Zustande wie bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat gewonnen werden. Es wurde eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd versetzt. Die

[1]) Diese Berichte XVII, 2632.

Flüssigkeit trübte sich sofort und wurde nach längerem Stehen unter Abscheidung eines Harzes dunkelgrün. Durch einen Strom von Kohlensäure wurde das überschüssige Kaliumhydroxyd gebunden, die Flüssigkeit hierauf mit Wasser stark verdünnt und das Ganze wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether ging das Harz und der eventuell entstandene Alkohol über, in der wässrigen Lösung war das Kaliumsalz der gesuchten Säure, welche in der vorher beschriebenen Weise durch Salzsäure abgeschieden wurde. Die nach längerem Stehen sich ausscheidenden bräunlichen Krystalle wurden zur Reinigung in Ammoniak aufgelöst und wiederholt durch Salzsäure abgeschieden, wodurch sie fast rein weiss erhalten wurden.

Die reine Säure krystallisirt in langen, weissen, sehr feinen, seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 80° C. liegt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie lässt sich sublimiren und mit Wasserdämpfen destilliren. Alkoholische Eisenchloridlösung färbt die Säure grün.

Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

1) 0.2087 g gaben 0.5227 g Kohlensäure und 0.136 g Wasser.
2) 0.2362 g gaben 0.5928 g Kohlensäure und 0.1532 g Wasser.

	Gefunden		Ber. auf $C_{10}H_{12}\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$
	I.	II.	
C	68.31	68.45	68.14 pCt.
H	7.24	7.25	7.22 »
O	—	—	24.64 »
			100.00 pCt.

In der bei der Darstellung der Säure durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Carvacrol erhaltenen Aetherausschüttelung wurde nach dem eventuell entstandenen Alkohol gesucht. Der ätherische Theil der Flüssigkeit wurde mit Chlorcalcium entwässert und das Filtrat, nach dem Verjagen des Aethers im Wasserbade, der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt der Flüssigkeit stieg bis über 200°, ohne constant zu bleiben, es gingen nur wenige Tropfen von eigenthümlich angenehmem Geruch über. Die geringe Menge gestattete keine weiteren Versuche, und es bleibt daher unentschieden, ob hier der entsprechende Alkohol vorlag.

Die auf diesen verschiedenen Wegen erhaltene Säure ist nicht identisch, sondern nur isomer mit der von Kekulé [1]) durch Einwirkung von Natrium auf Carvacrol in einer Atmosphäre von Kohlensäure gefundenen Carvacrotinsäure.

[1]) Diese Berichte l. c.

Um die beiden Säuren vergleichen zu können, wurde die letztere nach dem von Kolbe [1]) für die Gewinnung der Salicylsäure angegebenen Verfahren dargestellt.

20 g Carvacrol wurden in einem Kolben, durch welchen ein beständiger Strom von trockener Kohlensäure geleitet wurde, gelinde erhitzt und nach und nach kleine Stücke Natrium zugefügt. Das Natrium löste sich langsam unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung auf. Die Masse verdickte sich allmählich und musste bei stärkerem Erhitzen beständig umgerührt werden. Nach dem Erkalten war sie äusserst zähflüssig und von gelbbrauner Farbe. In Wasser gelöst, liess sie nach Zusatz von Salzsäure die Carvacrotinsäure, welche in kaltem Wasser fast unlöslich ist, fallen. Die rohe Säure wurde in das Ammonsalz übergeführt, dessen Lösung von kleinen Mengen ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und nach Zusatz von Salzsäure die Säure in weissen, nadelförmigen Krystallen abgeschieden.

Die so gewonnene Carvacrotinsäure ist in ihrem Aeussern der durch Oxydation aus dem Aldehyd erhaltenen Säure vollkommen ähnlich; sie zeigt dieselbe Krystallform, dieselben Löslichkeitsverhältnisse, sie ist sublimirbar. Ihr Schmelzpunkt liegt aber bei 136° C. und durch alkoholische Eisenchloridlösung wird sie violett und nicht grün gefärbt. Diese Momente unterscheiden sie wesentlich von der aus dem Aldehyd dargestellten Säure.

Unter solchen Umständen stehen die beiden Säuren in Bezug auf das Carvacrol in ähnlichen Verhältnissen zu einander, wie die Salicyl- und Paraoxybenzoësäure zum Phenol. Wenn die erstere als eine Ortho-Verbindung aufzufassen ist, so entspricht derselben nach ihrer analogen Bildungsweise die Carvacrotinsäure als eine Verbindung, in welcher die Hydroxyl- zu der Carboxylgruppe sich in der Ortho-Stellung befindet, während die in dieser Abhandlung beschriebene Säure und der entsprechende Aldehyd der Paraoxybenzoësäure in Beziehung auf die analoge Stellung der beiden Atomgruppen entspricht. Dies stimmt vollständig mit den Erfahrungen von Reimer und Tiemann überein (l. c.), welche bei der ersten Anwendung ihrer Methode auf Phenol in überwiegender Menge Paraoxybenzaldehyd erhielten.

Es dürfen daher die beiden neuen Verbindungen die Namen Paracarvacrotinaldehyd und Paracarvacrotinsäure beanspruchen.

Breslau, im December 1886. Laboratorium des Prof. Poleck.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 257.

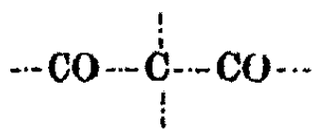
3. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.)

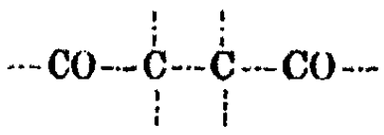
(Eingegangen am 11. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seitdem Baeyer und Perkin [1]) das Dibenzoyl- und Tribenzoylmethan, sowie ferner E. Fischer und Kuzel [2]) das Benzoyl- und Nitrocinnamylaceton dargestellt und uns dadurch mit einer Klasse von Ketonen, die an einem Kohlenstoffatom zwei oder drei Carbonylgruppen enthalten, näher bekannt gemacht haben, fand das Studium der Polyketone überhaupt eine grössere Beachtung. So suchte Paal [3]) eine neue Reihe von Diketonen zu erhalten, in denen ebenso, wie in dem bereits von Rügheimer [4]) und Harrow [5]) beschriebenen Diacetsuccinsäureester zwei Carbonylgruppen durch einen Dicarbonidkern von einander getrennt sind.

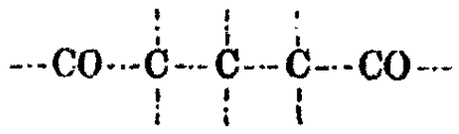
Während die zuerst erwähnten Diketone die allgemeine Formel:



besitzen, hatte Paal in dem Acetophenonaceton und Acetonylaceton Vertreter von Körpern gefunden, die entsprechend der Formel:

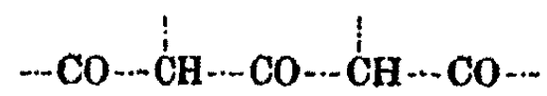


zusammengesetzt sind. In jüngster Zeit haben die Arbeiten von Hantzsch [6]) und Curtius [7]) zu Ketonderivaten geführt, die nach dem Schema:



constituirt gedacht werden müssen. Dazu gehört der Benzal- und Aethyliden-dibenzoylessigester und der Benzal-diacetessigester.

Um Triketone von der Zusammensetzung:

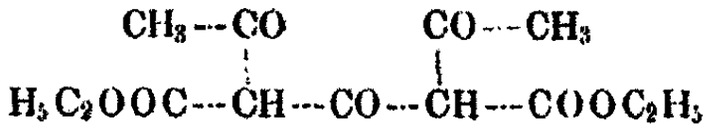


---

[1]) Diese Berichte XVI, 2134.
[2]) Diese Berichte XVI, 33, 163, 2239; XVIII, 2131.
[3]) Diese Berichte XVI, 2856; XVII, 913, 2756; XVIII, 367, 2251.
[4]) Diese Berichte VII, 892.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 201, 141.
[6]) Diese Berichte XVIII, 2583.
[7]) Diese Berichte XVIII, 2377.

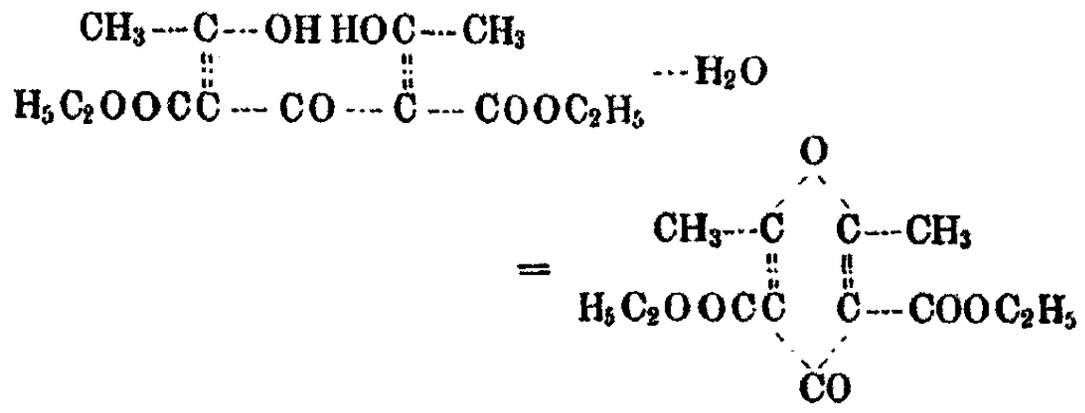
zu bekommen, glaubten wir die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf die Natriumverbindung des Acetessigesters prüfen zu sollen. Wir gelangten aber nicht zu dem gewünschten Resultate und können die erst kürzlich von Buchka[1]) gemachten Mittheilungen vollständig bestätigen. Dagegen durften wir uns des Erfolges freuen, als wir statt der Natriumverbindung den Kupferacetessigester in Anwendung brachten.

Die hierbei erzielte Reaction entsprach jedoch nicht ganz unseren Erwartungen, insofern als an Stelle der Diacetylverbindung des Acetondicarbonsäureesters

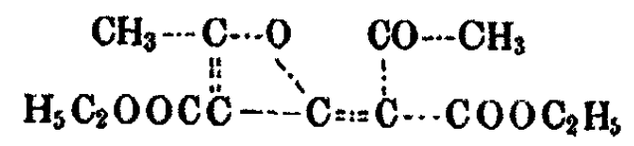


dessen Dehydroverbindung entstand.

Angesichts der verschiedenen Condensationen, die nach Paal, Knorr, Hantzsch und Anderen bei Diketonen und Acetessigesterderivaten vor sich gehen, hat die Bildung einer Dehydroverbindung im obigen Falle nichts Auffallendes. Grade so wie Knorr[2]) die Carbopyrotritarsäure aus dem Diacetsuccinsäureester ableitet, kann man mit Zuhülfenahme einer intramolekularen Umlagerung der Acetessigsäure in ihre labile, hydroxylhaltige Gruppirung den Wasseraustritt durch folgende Gleichung erklären:



Es wäre zwar noch eine andere Auffassung des Esters, entsprechend der Formel:



denkbar, die aber nach den bisherigen Erfahrungen mit den Dicarbonylmethanverbindungen wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

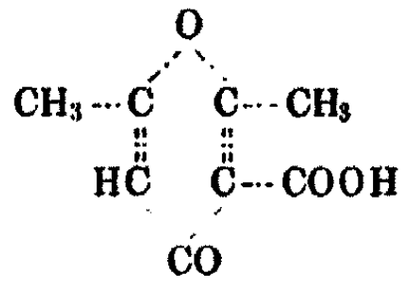
Die Dehydroverbindung des Diacetyl-acetondicarbonsäureesters kann bezüglich ihrer Constitution und ihres chemischen Verhaltens mit der Chelidonsäure, Mekonsäure und Dehydracetsäure verglichen

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2090.

[2]) Diese Berichte XVII, 2864.

werden. Nimmt man die von Perkin [1]) und Haitinger [2]) gegebene Formulirung der Dehydracetsäure:



als richtig an, so ist das aus Kohlenoxychlorid und Kupferacetessigester erhaltene Product einfach der Ester der Carboxyldehydracetsäure.

Wir wollen es uns versagen, weitere theoretische Erwägungen hier anzuknüpfen, ehe wir genügendes Thatsachenmaterial gesammelt haben.

Darstellung des Kupferacetessigesters.

Der Kupferacetessigester entsteht nach Geuther, wenn man zu einer concentrirten, wässrigen Lösung von Baryumacetessigester eine neutrale Kupferacetatlösung hinzufügt. Der Eine [3]) von uns erhielt dieselbe Verbindung durch Schütteln einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit Acetessigester. Sehr bequem kann man reinen Kupferacetessigester im Grossen darstellen, wenn man eine stark verdünnte, wässrige Lösung von Kupferacetat oder Kupfersulfat mit einer Mischung gleicher Volumina Acetessigester und Weingeist versetzt und dann die zur Neutralisation erforderliche Quantität einer titrirten Ammoniakflüssigkeit allmählich unter beständigem Umrühren einträgt. Nach dem Auswaschen und Trocknen, was zweckmässig zuerst bei gewöhnlicher Temperatur auf porösen Thonplatten und später bei 100° im Luftbade geschieht, erhält man etwa 90 Procent der theoretischen Menge reinen Kupferacetessigesters, von dem sich 1 Theil in etwa 10 Theilen kochendem Benzol löst.

Der Kupferacetessigester kann zu einer Reihe von Synthesen mit Erfolg verwendet werden. So haben wir uns überzeugt, dass Schwefelkohlenstoff, Senföle und Thioharnstoffe auf denselben unter Abscheidung von Schwefelkupfer einwirken. Wir hoffen, gelegentlich über die hierbei entstehenden Producte Aufklärung geben zu können. In manchen Fällen lässt sich auch Quecksilberacetessigester statt der Kupferverbindung in Anwendung bringen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 218, 682.
[2]) Diese Berichte XVIII, 452.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 188, 269.

Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester.

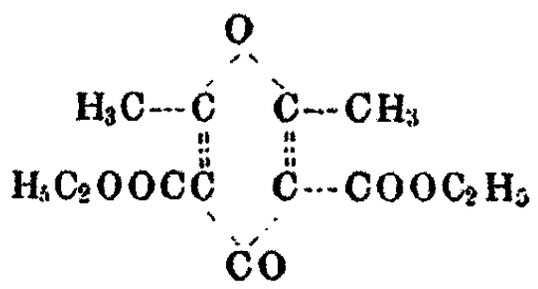
Nach mannigfaltigen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als praktisch bewährt:

32 g reiner und trockener Kupferacetessigester werden mit 150 g Benzol übergossen und hierzu tropfenweise unter guter Abkühlung und heftigem Schütteln die berechnete Menge von in Benzol gelöstem Kohlenoxychlorid gebracht. Die Reaction tritt sofort ein und äussert sich durch eine dunklere Färbung der Kupferverbindung. Nach mehrstündigem Stehen der Masse wird dieselbe mit lauwarmem Wasser geschüttelt, die Benzolschicht von der Kupferchloridlösung geschieden und das Benzol abdestillirt. Der Rückstand erstarrt, nachdem die letzten Spuren von Benzol durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt sind, zu einer mit Oel durchtränkten Krystallmasse. Wird diese mit wenig Aether gewaschen und dann aus heissem Benzol oder viel Aether umkrystallisirt, so ist sie vollständig rein. Das von Aether aufgenommene Oel, in dem etwas gechlorter Acetessigester enthalten ist, scheidet nach längerer Zeit noch mehr von dem krystallinischen Hauptproduct ab. Die Ausbeute hiervon beträgt im ganzen etwa 10—12 g, also circa 40 Procent der theoretischen Menge.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_6$
C	57.82	57.87	58.20 pCt.
H	5.89	6.07	6.00 »

Diese Dehydroverbindung des Diacetylacetondicarbonsäureesters oder des Carbonyldiacetessigesters:

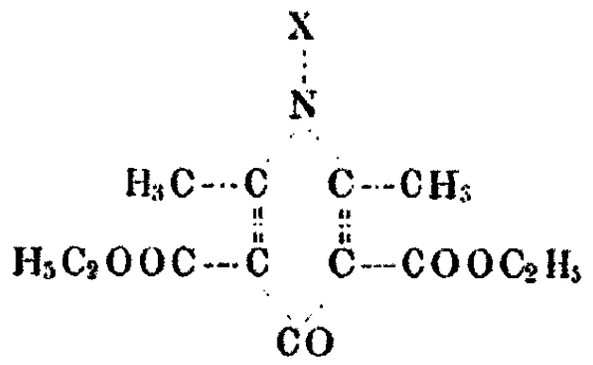


schmilzt bei 79—80°, ist in Eisessigsäure, concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, ferner in Benzol, Alkohol und viel Aether, besonders in der Wärme, leicht löslich; von Wasser wird sie kaum aufgenommen. Versetzt man die alkoholische Lösung des Esters mit Kalilauge, so entsteht eine gelbrothe Flüssigkeit, welche Erscheinung bei dem Chelidonsäureester und ähnlich constituirten Verbindungen ebenfalls beobachtet worden ist.

Synthese von Pyridinderivaten.

Die schönen Resultate, welche Knorr[1]) bei Diacetsuccinsäureester, sowie Haitinger und Lieben[2]) bei Chelidonsäure zu verzeichnen haben, veranlassten uns, analog dem Vorgehen Perkin's[3]) bei der Dehydracetsäure, zuerst die Condensation des vorher beschriebenen Esters mit Ammoniak und primären Aminbasen zu versuchen. Das Verhalten der Dehydroverbindung gegen Halogene, Reductionsmittel, Phosphorpentasulfid u. s. w. wollen wir später untersuchen.

Wie Knorr vom Diacetsuccinsäureester zu Pyrrolderivaten gelangte, so wollten wir in ähnlicher Weise Pyridinderivate der Formel:



darstellen. Das Experiment hat in der That diese Voraussetzung bestätigt, indem die Dehydroverbindung im Gegensatz zu den von Hantzsch beschriebenen Dehydroverbindungen sich überraschend leicht und vollkommen glatt mit Ammoniak und primären Aminbasen unter Austritt von einem Molekül Wasser condensiren lässt. — Wir fühlen uns verpflichtet, an dieser Stelle zu erwähnen, dass die Herren Dr. von Gerichten und Dr. Kunkel in Höchst a./M. unabhängig von uns ebenfalls Kohlenoxychlorid auf Kupferacetessigester einwirken liessen und auch die Condensationen des erhaltenen Esters mit Ammoniak und primären Aminbasen zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht haben. Als dieselben von unserm Vorhaben Kenntniss erhielten, überliessen genannte Herren uns in zuvorkommendster Weise dieses Arbeitsgebiet und theilten uns noch dazu ihre später anzuführenden Erfahrungen mit, wofür wir ihnen unsern besten Dank aussprechen.[4])

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 299, 1558.

[2]) Monatshefte für Chemie VI, 285.

[3]) Diese Berichte XVIII, 682.

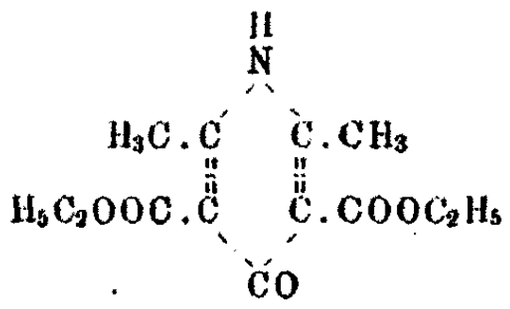
[4]) Auf Veranlassung meines Freundes, des Herrn Dr. von Gerichten, wurde mir von der Direction der Höchster Farbwerke Acetessigester und Kohlenoxychlorid in grösserer Quantität übermittelt, wofür ich ebenfalls an dieser Stelle herzlichst danke. M. C.

Einwirkung von Ammoniak auf Dehydrodiacetylaceton-dicarbonsäureester.

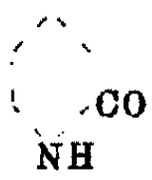
Wird eine alkoholische Lösung der oben bezeichneten Dehydroverbindung mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit versetzt, so scheiden sich nach Verlauf von zwei bis drei Tagen farblose, glänzende, gut ausgebildete, prismatische Krystalle aus, deren Menge auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrt. Im Ganzen wurden aus 10 g der Dehydroverbindung 9 g des neuen Esters erhalten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man den Ester vollkommen rein. Er schmilzt bei 221° und hat die Zusammensetzung: $C_{13}H_{17}NO_5$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	58.22	58.42	58.43 pCt.
H	6.67	7.71	6.37 »

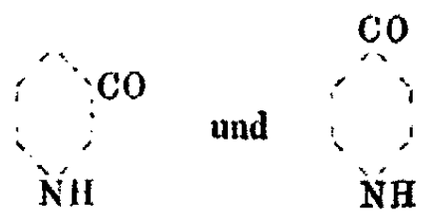
Der so gewonnene Körper ist der Ester einer zweibasischen Säure von der Formel:



Wir wollen denselben als Dimethylpyridondicarbonsäureester oder als Lutidondicarbonsäureester bezeichnen. v. Pechmann[1]) hat für den Atomcomplex:



um das nicht ganz zutreffende Wort »Oxypyridin« zu vermeiden, den schon früher von Ost[2]) gebrauchten Namen Pyridon vorgeschlagen. Es dürfte sich als praktisch erweisen, auch die Pyridinderivate von der Formel:



als β- und γ-Pyridone anzusprechen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 318.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 27, 258.

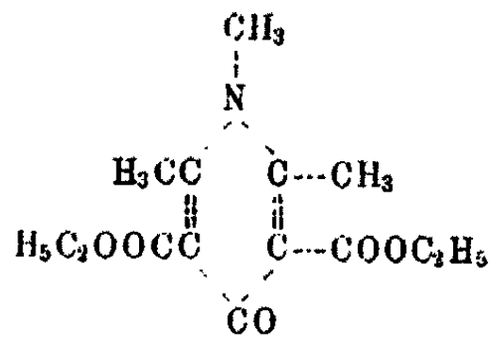
Demgemäss kann man deren Dimethylderivate als Lutidone bezeichnen.

Der Lutidondicarbonsäureester löst sich nur wenig in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Von concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure wird ziemlich viel Ester aufgenommen.

Der Lutidondicarbonsäureester besitzt schwach basische Eigenschaften. Wird eine concentrirte salzsaure Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein orangegelber Niederschlag. Derselbe löst sich leicht in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in grossen, nadelförmigen Krystallen ab, welche bei 190° schmelzen und die Zusammensetzung $(C_{13}H_{17}O_5NHCl)_2PtCl_4$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.74	20.64 pCt.

Trimethylpyridondicarbonsäureester,

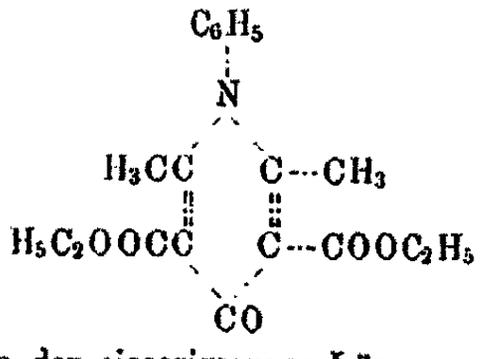


Hr. von Gerichten machte uns über diesen von ihm dargestellten Ester folgende Mittheilung.

Wird die eisessigsaure Lösung von Methylamin und Dehydrodiacetylacetondicarbonsäureester kurze Zeit erhitzt, dann mit Wasser versetzt und neutralisirt, so erhält man rosettenförmig geordnete Nadeln, die bei 193° schmelzen. Die Analyse spricht für die obige Formel.

Der Trimethylpyridondicarbonsäureester ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und heissem Alkohol. Aus 20 g Dehydroverbindung resultiren 19 g dieses Esters.

Phenyldimethylpyridondicarbonsäureester,



entsteht durch Kochen der eisessigsauren Lösung von Dehydrodiacetyl-

acetondicarbonsäureester und Anilin. Mit Wasser gefällt und aus heissem Benzol umkrystallisirt wird er sofort rein erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{21}O_5N$
C	66.18	66.47 pCt.
H	6.52	6.12 »

Der Ester schmilzt zwischen 170 — 171°, ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, sowie in concentrirten Säuren.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der bei ca. 120° schmilzt. Die Analyse ergab die zur Formel $(C_{19}H_{21}O_5NHCl)_2PtCl_4$ berechnete Menge Platin:

	Gefunden	Berechnet
Pt	17.52	17.74 pCt.

Ueber die Verseifung der oben beschriebenen Ester, sowie über die Eigenschaften der daraus gewinnbaren Säuren und Basen werden wir demnächst berichten.

4. A. Hantzsch und K. Loewy: Ueber neue Chinonderivate aus Succinylobernsteinäther.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Ueberblick über das Gebiet der sonst so gut studirten Chinone bemerken wir zur Zeit noch eine Lücke: es sind nämlich Carbonsäuren des Benzochinons und seiner Homologen bisher noch nicht bekannt, oder wenigstens noch nicht mit Sicherheit als solche erkannt worden. Durch die neuesten schönen Untersuchungen von Nietzki und Benckiser[1]), welche die Natur des Kohlenoxydkaliums und der aus ihm erhaltenen Säuren mit einem Schlage aufklären, gewinnt die schon vor langer Zeit von Wurtz ausgesprochene Vermuthung, dass die zu diesen Körpern zu zählende Krokonsäure nichts anderes als Chinontetracarbonsäure sei, immer mehr an Wahrscheinkeit, — eine Vermuthung, deren experimentelle Bestätigung von

[1]) Diese Berichte XVIII, 499 u. 1833.

anderer Seite[1]) in Angriff genommen wird. Jedenfalls verdienen die Chinoncarbonsäuren und ihre Abkömmlinge auch wegen dieser Beziehungen einiges Interesse. Der Succinylobernsteinäther, dessen nahe Verwandtschaft zu den Chinonen schon durch Herrmann's Untersuchungen[2]) nachgewiesen worden ist, konnte als Chinontetrahydrodicarbonsäureäther möglicherweise durch zweckmässige Oxydation die zugehörige Chinondicarbonsäure selbst liefern. Die Umwandlungsproducte des Succinylobernsteinsäureäthers unter dem Einflusse verschiedener Oxydationsmittel sind ebenfalls bereits von Herrmann untersucht worden, es resultirte hierbei indess als glattes Oxydationsproduct nur das um 2 Atome Wasserstoff ärmere Derivat, als Chinonhydrodicarbonsäureäther bezeichnet, und aus diesem directe Substitutionsproducte des Chinons nur unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppen. — In der Erwartung, dass vielleicht die salpetrige Säure, welche den dem Succinylobernsteinäther so ähnlichen Hydropyridincarbonsäureäther glatt oxydirt, auch hier ähnlich wirken werde, untersuchte sodann Ebert[3]) diese Reaction; er erhielt indess ein Nitrosoderivat, durch dessen Zersetzung zwar die Natur des Aethers als die eines Paraderivates unumstösslich bewiesen, nicht aber die gewünschte Chinondicarbonsäure erhalten wurde. Es blieb nun nur noch die Möglichkeit, dass der viel beständigere Chinonhydrodicarbonsäureäther auf analoge Weise die betreffende Säure liefern könne, und haben wir deshalb die Einwirkung salpetriger Säure auf Chinonhydrodicarbonsäureäther untersucht. Aber auch hier verläuft die Reaction nur theilweise in dem gewünschten Sinne: es wird nämlich zuerst wohl jedesfalls Chinondicarbonsäureäther gebildet, dieser aber sogleich weiter oxydirt, und es resultirt als einziges fassbares stickstofffreies Reactionsproduct

Dioxychinondicarbonsäureäther, $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$.

Um einigermaassen gute Ausbeute zu erhalten, ist es unerlässlich, in absolut ätherischer Lösung zu arbeiten, das Stickstofftrioxyd ebenfalls wasserfrei und möglichst frei von Salpetersäure anzuwenden, sowie den Ueberschuss desselben nach vollendeter Reaction soweit thunlich zu entfernen. Am besten verfährt man folgendermaassen:

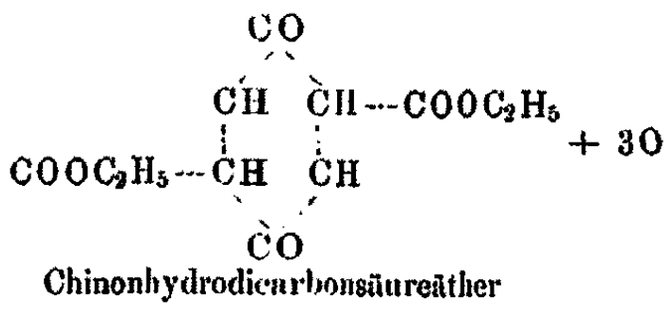
Feinpulverisirter Chinonhydrodicarbonsäureäther wird mit der etwa 30fachen Menge absoluten Aethers übergossen und möglichst vollständig in Lösung gebracht, worauf in die Flüssigkeit salpetrige Säure eingeleitet wird, die indess nur aus Arsentrioxyd und concentrirter Salpeter-

[1]) Nef, diese Berichte XVIII, 2222.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 211, 306 ff.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 229, 45.

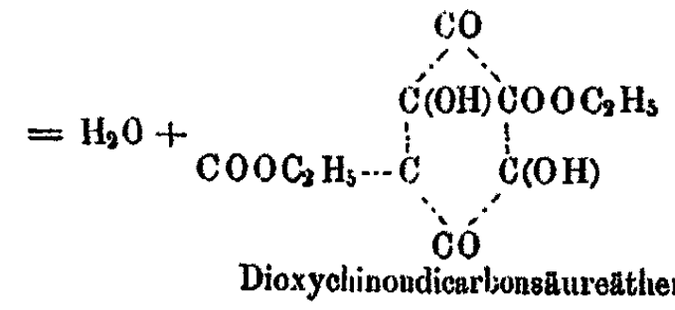
säure zu entwickeln und durch Ueberleiten über festes Kaliumnitrit und Phosphorpentoxyd zu reinigen ist. Hierbei geht allmählich der noch ungelöste Theil des Hydroäthers in Lösung, während sich diese erst dunkelgelb, dann grünlich, endlich dunkelgrün färbt. Das Ende der Reaction kann sehr scharf daran erkannt werden, dass eine herausgenommene Probe, nach Abdunsten des Aethers, sich durch Natronlauge nicht mehr violett färben darf, eine Eigenschaft, die indess nicht etwa dem Chinondicarbonsäureäther, sondern einem später zu behandelnden stickstoffhaltigen Zwischenproducte zukommt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird trockenes Kohlendioxyd eingeleitet, bis der grösste Theil des Stickstofftrioxyds ausgetrieben ist, und die Lösung unter öfterem Erneuern der Schwefelsäure im Exsiccator, zuletzt im Vacuum verdunsten lassen. So erhält man nach einigen Tagen einen gelben, krystallinischen Körper, der, wenn man nur nicht wartet, bis sich aller Aether verflüchtigt hat, nach dem Abfiltriren sofort rein ist, da er beim Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Die Analyse führt zum einfachsten Atomverhältniss, $C_3H_3O_2$, welches dem Dioxychinondicarbonsäureäther zukommt:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_8$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	50.7	50.1	50.5 pCt.
H	4.2	4.6	4.3 »

Zufolge seiner Entstehung, die zugleich auch auf die Constitutionsformel des Körpers führt:



Chinonhydrodicarbonsäureäther



Dioxychinondicarbonsäureäther

ist er höchst wahrscheinlich ein Derivat des *p*-Dioxychinons. Er krystallisirt in gelben Prismen, die bei 151° schmelzen, löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, noch schwieriger in Aether, am leichtesten in Chloroform, woraus man ihn auch am bequemsten umkrystallisirt. Sämmtliche Lösungen sind intensiv gelbroth gefärbt, fluoresciren aber im Unterschiede von denen des Hydro-

äthers nicht. Aus kalter, wässriger Lösung erhält man ihn beim Verdunsten unverändert, also ohne dass Verseifung eingetreten wäre, zurück; er schmilzt alsdann wieder bei 150—151°; beim Eindampfen auf dem Wasserbade zersetzt er sich aber in braune, humusartige Producte.

Man erhält unter Einhaltung obiger Vorsichtsmaassregeln gerade ein Drittel des angewandten Chinonhydroäthers an reinem Dioxychinondicarbonsäureäther. Die Mutterlaugen enthalten noch eine kleine Menge desselben, deren Gewinnung indess nicht lohnt. Die Rückstände sind schmierig und zersetzen sich allmählich unter Bildung von Kohlendioxyd, Essig- und Oxalsäure.

Die wässrige Lösung des Dioxychinondicarbonsäureäthers reagirt deutlich sauer und giebt schon an sich, wie auch nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, mit fast allen Metallsalzen charakteristisch gefärbte, amorphe und sehr schwer oder gar nicht lösliche Niederschläge. Fast alle sind gelb gefärbt, nur das Kupfersalz hat einen Stich ins Grüne, Mangan- und Quecksilberoxydulsalz sind fleisch- resp. hellroth.

Alle diese Salze entsprechen der Formel $C_6O_2(OMe)_2(COOC_2H_5)_2$, sind also solche des Esters. Näher untersucht wurden die folgenden:

Das Natriumsalz, charakteristisch durch die nahezu vollständige Unlöslichkeit in Natronlauge, erhält man einfach durch Zusatz überschüssiger Natronlauge zur wässrigen Lösung des Esters oder durch Uebergiessen des festen Esters mit der Lauge als schön gelbes, schweres Pulver, welches lufttrocken der Formel $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + 2H_2O$ entspricht und bei 110° wasserfrei wird.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	9.9	9.5 pCt.
Na	12.6	12.6 »

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Na_2$		Gefunden
C	44.2	44.6 pCt.
H	3.0	3.7 »
Na	14.0	14.1 »

Uebergiesst man den festen Ester mit Natriumäthylat, so bindet dasselbe Salz ein Molekül Alkohol, das bei 110° ausgetrieben wird:

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + C_2H_6O$		Gefunden
C_2H_6O	12.6	12.9 pCt.
Na	12.6	12.7 »

Infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkalien eignet sich das Natronsalz zur Gewinnung des Esters aus unreinen Lösungen.

Das Magnesiumsalz, ein schön orangefarbenes Pulver, entspricht der Formel: $C_{12}H_{10}O_8Mg + {}^1/_2H_2O$.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Mg + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	2.9	2.8 pCt.
Mg	7.1	7.1 »

Das Mangansalz, frisch gefällt fleischroth, beim Trocknen sich bräunend, hat ganz analoge Zusammensetzung:

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Mn + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	2.6	2.8 pCt.
Mn	16.3	16.5 »

Das Silbersalz, $C_{12}H_{10}O_8Ag_2$, bindet ebenfalls $^1/_2$ Molekül Wasser, giebt jedoch nur bei Fällung aus neutraler Lösung des Esters auf diese Formel stimmende Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Ag_2 + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	3.5	3.4 pCt.
Ag	43.4	43.3 »

Die wässrige Lösung des freien Esters fällt aus Silbernitratlösung anscheinend zwar dasselbe amorphe, lichtockerfarbige und lichtbeständige Salz, der geringere Silbergehalt deutet indess darauf hin, dass es durch saures Salz verunreinigt ist.

In geringer Menge wird der Dioxychinondicarbonsäureäther übrigens auch direct aus Succinylobernsteinäther und salpetriger Säure gebildet. Bereits Ebert beschrieb flüchtig »eine in gelben Nadeln krystallisirende Säure als Nebenproduct, welche ihren Reactionen nach leicht mit Oxalsäure verwechselt werden kann«[1]). Nach der vorliegenden Untersuchung ist sie zweifellos mit dem Dioxychinondicarbonsäureäther identisch.

Bei Versuchen zur Gewinnung der freien Säure stösst man auf Schwierigkeiten. Dass sich der Ester in kaltem Wasser unzersetzt löst, von kochendem leicht zerstört wird, wurde bereits oben bemerkt. Auch überschüssige Alkalien wirken in der Kälte nur salzbildend, nicht verseifend, wogegen in der Hitze die gleichzeitige Abspaltung von Kohlendioxyd bisher nicht zu vermeiden war. Ueber hierauf bezügliche Versuche, sowie über andere Umwandlungsproducte des Esters wird in einer zweiten Mittheilung berichtet werden.

Zürich, den 9. Januar 1886.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 59.

5. A. Hantzsch: Ueber Ammoniumderivate von Säureäthern des Pyridins und Chinolins.

(Eingegangen am 11. Januar 1886; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die eigenartige Zersetzung, welcher die Methylammoniumverbindungen des Collidindicarbonsäureäthers unter Umständen anheimfallen [1]), haben mich veranlasst, das Verhalten auch anderer ähnlicher Körper zu studiren, um hierdurch theils über die Constitution der als »Dehydride« beschriebenen Producte vielleicht einen Aufschluss zu erhalten, theils zu einer allgemeinen Methode zur Darstellung alkylirter Pseudoxyle zu gelangen.

Leider stehen indess die in folgendem niedergelegten Resultate dieser Untersuchung in keinem Verhältnisse zu den obigen, an sie geknüpften Erwartungen.

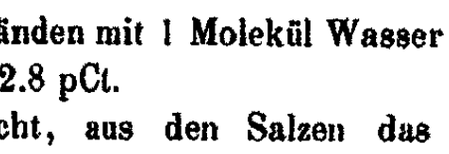
Die einfachsten Methylammoniumverbindungen, welche zugleich den oben angeführten am ähnlichsten sein müssten, wären die des Nicotinsäureäthers. Nun ist es zwar Laiblin, dem wir die eingehendste Untersuchung über die Nicotinsäure verdanken [2]), nicht gelungen, ihren Aether durch Einwirkung von Jodmethyl auf ihre Salze darzustellen; ebenso wenig ist, wie ich mich selbst überzeugt habe, eine directe Aetherification nach den üblichen Methoden möglich. Bleibt also hiernach auch der freie Aether unbekannt, so ist es doch zur Gewinnung seines Methylammoniumjodides auch gar nicht nöthig, ihn zu isoliren. Denn gerade dieses bildet sich mit Leichtigkeit bei der Einwirkung von Jodmethyl auf nicotinsaure Salze — ein Umstand, der auch erklärt, warum Laiblin hierbei nicht den erwarteten, jedenfalls in Wasser unlöslichen Aether erhalten hat; das in Wasser vollständig lösliche Reactionsproduct enthält eben das Jodmethylat desselben.

Die zur Gewinnung der Nicotinsäure dienende Chinolinsäure wurde anfänglich aus Chinolinsulfosäure, später indess direct aus Chinolin dargestellt, aber nach den Angaben von O. Fischer und E. Renouf [3]) durch Schwefelsäure isolirt. In diesem Falle erhält man zwar etwas geringere Ausbeute, hat aber den Vortheil, die Sulfurirung des Chinolins umgehen zu können. — Zur Ueberführung in die Ammoniumverbindung ihres Aethers wird die Nicotinsäure einfach mit der berechneten Menge Kalihydrat versetzt, eingedampft, bei 150° getrocknet und dann mit überschüssigem Jodmethyl bei derselben

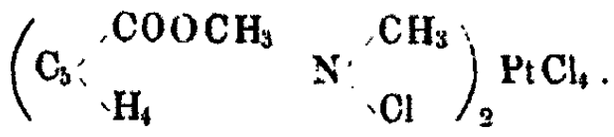
---

[1]) Diese Berichte XVII, 1019 und 2903.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 196, 134.
[3]) Diese Berichte XVII, 755.

Temperatur einige Stunden digerirt. Der bräunlich gefärbte Röhreninhalt, nach Entfernung des unveränderten Jodmethyls in Wasser vollständig löslich, enthält jedenfalls neben Jodkalium das Jodid



Dasselbe ist allerdings schwer zu fassen. Schüttelt man aber die Lösung mit überschüssigem Chlorsilber, filtrirt vom gebildeten Jodsilber ab und extrahirt das neben Chlorkalium entstandene organische Salz mit absolutem Alkohol, so erhält man durch Platinchlorid ein Salz von der erwarteten Zusammensetzung des Nicotinsäureäthermethylchlorids



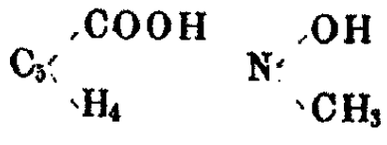
	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	27.0	27.0	27.2 pCt.
H	2.8	3.0	3.2 »
Pt	27.6	27.3	27.6 » ,

welches unter Umständen mit 1 Molekül Wasser krystallisirt: Berechnet 2.5 pCt.; gefunden 2.8 pCt.

Es gelingt nicht, aus den Salzen das Ammoniumhydrat des Aethers abzuscheiden. Kalilauge scheidet nur bei äusserster Concentration ein gelbes Oel ab, welches weder von Aether noch von anderen Extractionsflüssigkeiten aufgenommen wird. Dieses Zersetzungsproduct erhält man am besten, wenn man die auf oben angegebene Weise erhaltene kalifreie Lösung des Chlorids mit Silberoxyd digerirt; nach Eindampfen des bräunlichen Filtrates scheiden sich allmählich über Schwefelsäure lange, glänzende Nadeln ab, welche der Formel $C_7H_9NO_3$ entsprechen:

	Ber. für $C_7H_9NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	54.2	54.3	— pCt.
H	5.8	5.7	— »
N	9.0	—	9.2 »

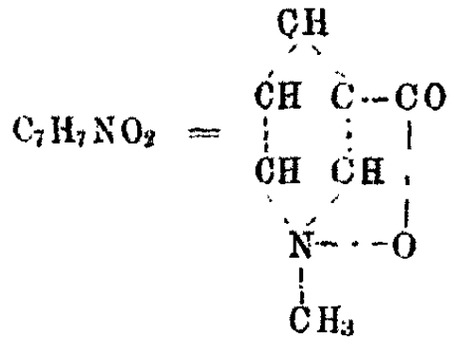
Hiernach ist also das jedenfalls zuerst entstandene Ammoniumhydrat des Nicotinsäureäthers spontan zu dem der Säure



verseift worden, als welches obige Verbindung betrachtet werden könnte. Da dieselbe aber schon etwas über 100° 1 Molekül Wasser verliert,

	Berechnet für $C_7H_7NO_2 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	11.6	11.9	11.5 pCt.,

wobei die Krystalle unter Beibehaltung der Form trübe werden, so ist dieses Wasser wohl nur als Krystallwasser zu betrachten und dem Körper die eventuell zu verdoppelnde Formel



zu ertheilen; hiermit stehen auch seine betaïnartigen Eigenschaften in vollständiger Uebereinstimmung, und es sei deshalb für denselben die allerdings nicht ganz correcte Bezeichnung als Methylbetaïn der Nicotinsäure gestattet.

Dasselbe reagirt neutral, ist in Wasser äusserst leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, nicht in den übrigen gebräuchlichen Flüssigkeiten, die es aus alkoholischer Lösung, ebenso wie concentrirte Kalilauge aus wässriger Lösung, unverändert ausfällen. In allen diesen Fällen erhält man es mit 1 Molekül Wasser, also von der Formel $C_7H_9NO_3$. In diesem Wasser schmilzt es bei raschem Erhitzen gegen 130°, entwässert färbt es sich gegen 200° dunkel, schmilzt bei 218° unter Aufschäumen und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur vollständig unter Zurücklassung von viel kohliger Masse.

Während Alkalien, wie erwähnt, ohne Einwirkung sind, bildet es mit Säuren wohl charakterisirte Salze von saurer Reaction, von denen nur das Platindoppelsalz von der Formel $(C_7H_7NO_2, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ analysirt wurde.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_4PtCl_6 + 1H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	28.1	28.1	— pCt.
H_2O	2.5	2.8	2.2 »

Bisweilen krystallisirt das Salz auch wasserfrei; von den anschliessend folgenden Verbrennungen ist die eine mit entwässertem Salz direct, die andere mit nochmals umkrystallisirter Substanz ausgeführt:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_4PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	24.6	24.2	24.7 pCt.
H	2.3	2.7	2.6 »

Wie sich dieses Verseifungsproduct der Methylammoniumsalze des Nicotinsäureäthers durch seine betaïnartigen Eigenschaften, seine Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, seine Nichtflüchtigkeit u. s. w. von den auf analoge Weise erhaltenen Zersetzungsproducten des Collidindicarbonsäureäthers unterscheidet, so auch durch sein Verhalten gegen Salz- oder Schwefelsäure in der Hitze. Letzterwähnte »Dehydride« liefern hierbei Essigsäure und Methylpseudolutidoxyl; bei entsprechendem Verhalten sollte dieses Betaïn in Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd und Wasser) und Methylpseudopyridoxyl gespalten werden:

$$C_7H_7NO_2 + H_2O = C_5\begin{matrix}H_4\\O\end{matrix}NCH_3 + HCOOH.$$

Diese Reaction tritt indess unter keinen Umständen ein. Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure bleibt es unverändert, wie der Platingehalt des regenerirten Platinsalzes darthut: Berechnet für $(C_7H_7NO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$ 28.1 pCt. Platin, gefunden 28.1 pCt. Platin.

Auch von concentrirter Salzsäure wird es bei 260° nicht angegriffen; nur bei der Destillation im Salzsäurestrom wird es zersetzt; hierbei entsteht aber, neben ziemlich viel Kohle und etwas Pyridin, als einziges Spaltungsproduct Nicotinsäure, also in Folge der Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_7NO_2 + HCl = CH_3Cl + C_6H_5NO_2.$$

Man erhält nämlich aus der übergegangenen salzsauren Verbindung mit Leichtigkeit das charakteristische Kupfersalz und daraus die bei 228—229° schmelzende Säure.

In merkwürdiger Weise wird aber das Nicotinsäurebetaïn durch Einkochen mit Kalilauge oder Barytwasser zersetzt, während hierbei wieder das Collidinderivat intact bleibt. Unter Braunfärbung der Flüssigkeit wird aus dem Pyridinderivat sämmtlicher Stickstoff als Methylamin eliminirt, welch' letzteres von vorgelegter Salzsäure absorbirt, durch Aussehen und Platingehalt des Platinsalzes als solches nachgewiesen wurde:

Ber. für $(NH_3CH_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 41.7	41.4 pCt.

In einem Falle wurde auch die Entstehung von etwas Pyridin beobachtet.

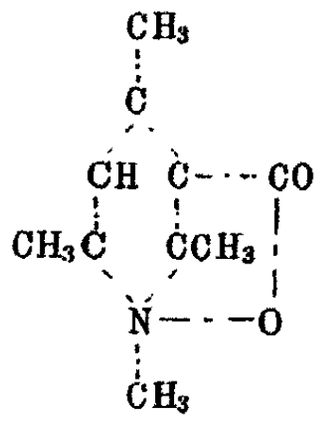
In der alkalischen Flüssigkeit findet man alsdann eine Säure, deren Isolirung indess bisher noch nicht hat gelingen wollen. Aeusserst leicht löslich in Wasser, kaum in Aether, bildet sie ebenfalls nur leicht lösliche und amorphe Salze und reducirt Silberlösung fast momentan. Ueber dieselbe wird später berichtet werden.

Bei diesem ganz abweichenden Verhalten dieses Betaïns von dem der »Dehydride« aus Collidindicarbonsäureäther bot das Studium des

Verhaltens von Collidinmonocarbonsäureäther ein gewisses Interesse dar. Wie früher gezeigt wurde[1]), erhält man aus dem Dicarbonsäureäther, resp. dessen Jodmethylat, ein Dehydrid von der Formel $C_{11}H_{13}O_4N$, welches unter Verlust von Kohlensäure in »Methylcarbocollidyliumdehydrid« von der Formel $C_{10}H_{13}O_2N$ übergeführt werden kann.

Wird sich nun der aus demselben Dicarbonsäureäther erhaltene Monocarbonsäureäther bei analoger Behandlung wie seine Muttersubstanz verhalten und dasselbe Dehydrid $C_{10}H_{13}O_2N$ geben, oder wird er dem Nicotinsäureäther folgen und dann eine isomere, betaïnartige Verbindung liefern? Das Experiment hat im letzteren Sinne entschieden; die Jodmethylverbindung dieses Aethers giebt durch Silberoxyd das isomere Betaïn der Collidin-β-carbonsäure:

$C_{10}H_{13}O_2N =$



welches mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt, bei 86° schon langsam wasserfrei wird, aber bei raschem Erhitzen in seinem Krystallwasser bei 100° schmilzt.

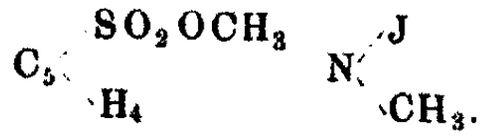
	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_{13}O_2N + 3H_2O$	I.	II.	III.
C	51.5	51.4	51.5	— pCt.
H	8.2	7.8	8.0	— »
H_2O	23.2	—	—	22.9 »

Ueber 200° wird es, ähnlich der Nicotinsäureverbindung, vollständig zersetzt, wogegen das isomere Dehydrid unzersetzt siedet. In fernerem Gegensatze zu diesem bildet es mit Säuren auch Salze; das Platinsalz krystallisirt allerdings schwierig; daher wurde das Chlorhydrat analysirt und von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}O_2N, HCl + H_2O$ gefunden. Chlor berechnet 15.2 pCt., gefunden 15.3 pCt. Nur gegen Alkalien verhält es sich anders als das Nicotinsäurebetaïn, sofern es unter gleichen Umständen sich nicht in Methylamin und eine stickstofffreie Säure spaltet, sondern vollständig intact bleibt.

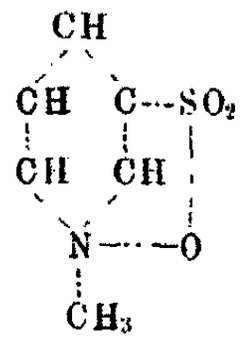
Durchaus analog erscheint dagegen das Betaïn der Pyridin-β-sulfonsäure, dessen Darstellung noch einfacher ist. Das Product

[1]) Diese Berichte XVIII, 1019.

der Einwirkung von Jodmethyl auf pyridinsulfonsaures Kalium bei 150° enthält im trocknen Zustande wohl auch die Verbindung



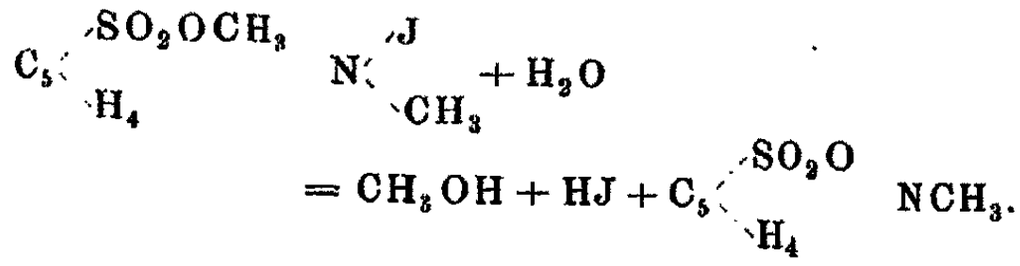
Dieselbe wird aber schon durch Wasser zersetzt, denn schon aus der wässrigen Lösung krystallisirt langsam, rascher durch Zusatz von Alkohol, ein dem Nicotinsäurebetaïn zum Verwechseln ähnlicher Körper, der nur kein bei 100° fortgehendes Wasser enthält, mithin der Formel



entspricht.

	Berechnet für $C_6H_7NSO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	41.6	40.7	21.0 pCt.
H	4.1	4.3	— »
S	18.5	—	18.4 »

Hiernach ist das Ammoniumsalz des kaum mehr basischen Pyridinsulfonsäureäthers schon durch Wasser zersetzt und zugleich verseift worden:

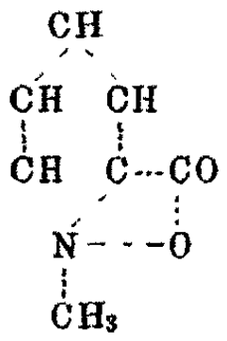


Mit Säuren, auch mit Platinchlorid, verbindet sich dieses Sulfonsäurebetaïn nicht, dagegen wird es, entsprechend der Carbonylverbindung, durch Mineralsäuren nicht zersetzt, wohl aber durch Alkalien oder Baryt. Der Stickstoff wird hierbei gleichfalls als Methylamin entbunden.

Ber. für $(NH_3CH_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 41.7	40.9 pCt.

Schwefelsäure entsteht nicht; das stickstofffreie saure Spaltungsproduct verhält sich ganz ähnlich der oben beschriebenen Säure und wird gleichfalls noch genauer untersucht werden. Ein Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten; bei 130° schwärzt es sich bereits und ist gegen 170° vollständig zersetzt.

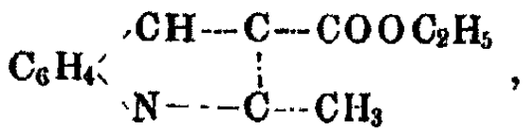
Die Fähigkeit, betaïnartige Verbindungen zu bilden, ist übrigens nicht auf die β-Säuren des Pyridins beschränkt. Auch die Picolinsäure liefert ein ganz ähnliches Product, wobei man indess die Digestion des Kaliumsalzes mit Jodmethyl nur im Wasserbade vornehmen darf, soll nicht tief eingreifende Zersetzung stattfinden. Das Picolinsäurebetaïn,



krystallisirt in ganz ähnlichen Formen, ist aber zerfliesslich und wurde daher nur in Gestalt seines Platindoppelsalzes analysirt, das entwässert der gewünschten Formel $(C_7H_7NO_2)_2H_2PtCl_6$ entspricht.

	Berechnet für $(C_7H_7NO_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	
C	24.6	24.6	—	pCt.
H	2.3	2.6	—	»
Pt	28.8	—	29.0	»

Durchaus abweichend und überhaupt abnorm verhält sich dagegen die Ammoniumverbindung eines der Chinolinreihe zugehörigen Säureäthers, und zwar des α-Lepidin-β-Carbonsäureäthers,



der nach der interessanten Synthese von Friedländer[1]) aus o-Amidobenzaldehyd und Acetessigäther leicht zu erhalten ist. Am zweckmässigsten erwies es sich hierbei, eine bestimmte Menge des o-Nitrobenzaldehyds auf die angegebene Weise zu reduciren, den gebildeten Amidoaldehyd mit Wasserdampf vollständig überzutreiben, zum gesammten Destillate ohne weiteres die berechnete Menge Acetessigäther und nur einige Tropfen Natronlauge hinzuzufügen, einige Minuten lang tüchtig durchzuschütteln und dann sofort mit Aether zu extrahiren, aus welchem alsdann der Ester sofort rein auskrystallisirt. Concentrirte Natronlauge bewirkt leicht die Condensation unter gleichzeitiger Verseifung zur Säure. Der Lepidincarbonsäureäther vereinigt sich erst bei 150° mit Jodmethyl. Das Additionsproduct, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht löslich, wird durch Umkrystallisiren von etwas Harz befreit und bildet dann gelbrothe Nadeln, die sich gegen 200° schwärzen und bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

[1]) Diese Berichte XVI, 1836.

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_3$, CH_3J		Gefunden
J	35.3	35.1 pCt.

Das durch Digestion mit Chlorsilber erhaltene leicht lösliche Chlorid giebt ein in goldgelben Blättchen von rhombischem Querschnitte krystallisirendes, bei 216—218° unter Zersetzung schmelzendes Platindoppelsalz, dessen Analyse es gleichfalls als Ammoniumsalz des Esters erwies.

Ber. für $(C_{13}H_{13}O_3N, CH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	38.6	38.3 pCt.
H	3.7	3.8 »
Pt	22.6	22.2 »

Das Jodmethylat wird in festem Zustande von Alkalien in der Kälte nicht angegriffen. Aus seiner Lösung, oder zweckmässiger aus der des Chlorids, fällen fixe Alkalien und Ammoniak sofort, Alkalicarbonate erst beim Erwärmen und langsam gelbe Flocken. Fügt man sofort Aether hinzu, so lösen sich letztere zum Theil, zum Theil bleiben sie als weisslich gelbes Pulver zurück. Die ätherische Lösung ist intensiv gelb gefärbt, fluorescirt stark, trübt sich fast augenblicklich und scheidet dabei langsam eine Substanz ab, die mit dem von vornherein nicht vom Aether aufgenommenen Körper identisch ist. Silberoxyd wirkt auf die Ammonsalze des Aethers ebenso wie Alkalien. Das eben erwähnte Zersetzungsproduct stellt ein gelbliches, staubförmiges und vollkommen amorphes Pulver dar, das sich an der Luft oberflächlich röthet; es ist, wenn einmal ausgeschieden, in Wasser, Aether und Ligroïn gar nicht, und auch in Alkohol nur spurenweise löslich; nur von Benzol und Chloroform wird es, wenn frisch gefällt, aufgenommen. Diese Lösungen sind in der Kälte hellgelb, werden beim Kochen roth, nehmen beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an und filtriren äusserst langsam. Alkohol und Aether fällen aus ihnen die unveränderte Substanz, die indess weder so, noch auf andere Weise krystallisirt erhalten werden kann. Das längere Zeit aufbewahrte Pulver löst sich auch in siedendem Benzol und Chloroform so gut wie gar nicht mehr, sondern quillt dabei nur gallertartig auf. Gegen 180° färbt es sich dunkel, sintert darauf zusammen und ist gegen 240° vollständig zersetzt. Unter diesen Umständen musste das direct aus ätherischer Lösung langsam niedergefallene Pulver analysirt werden, welches lufttrocken bei kurzem Verweilen über Schwefelsäure circa 1 pCt. Feuchtigkeit verliert und dann auf die Formel $C_{28}H_{32}N_2O_5$ stimmende Zahlen liefert.

	Berechnet für $C_{28}H_{32}N_2O_5$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	70.6	70.3	70.3	70.6	—	pCt.
H	6.7	7.1	6.5	6.8	—	»
N	5.9	—	—	—	6.4	»

Hiernach ist die Verbindung aus 2 Molekülen Ammoniumhydrat des Aethers $C_{14}H_{17}NO_3 = C_9H_5\begin{cases}CH_3\\COOC_2H_5\end{cases}N\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$ einfach durch Austritt eines Moleküls Wasser entstand und könnte daher am einfachsten als ein Ammoniumoxyd, $\begin{matrix}C_{14}H_{16}O_2N\\C_{14}H_{16}O_2N\end{matrix}\!\!>\!O$, von allerdings sehr merkwürdigen Eigenschaften betrachtet werden. Dann würde die gelbe, fluorescirende, ätherische Lösung das Hydroxyd enthalten, welches langsam in sein Anhydrid überginge. Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, dass der Körper $C_{28}H_{32}N_2O_5$ sich beim Erwärmen leicht in verdünnten Säuren löst und dabei die Salze der ursprünglichen Ammonbase des Aethers zurückbildet. Ein Beweis hierfür wird durch die Analyse des auf diese Weise erhaltenen, mit obigem identischen Platinsalzes vom Schmelzpunkte 216—218° erbracht.

	Berechnet für $(C_{13}H_{13}O_2N, CH_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.	
C	38.6	37.7	—	pCt.
H	3.7	3.7	—	»
Pt	22.6	22.6	22.6	»

Im weiteren Gegensatze zu den Ammoniumverbindungen aller bisher untersuchten Pyridincarbonsäureäther, welche mit grösster Leichtigkeit verseift werden, widersteht das Chlor- oder Jodmethylat dieses Chinolincarbonsäureäthers, ebenso wie sein Methylammoniumoxyd einer analogen Anwendung energisch. Ebenso wenig konnte es unter diesen Umständen gelingen, die Ammonbase durch concentrirte Salz- oder Schwefelsäure in Essigsäure und Methylpseudocarbostyril zu spalten; sie bleibt entweder unverändert oder zersetzt sich in kohlige oder humusartige Producte.

Wie man sieht, lässt sich in dem Verhalten und den Umsetzungen von Ammoniumverbindungen verschiedener Säureäther der Pyridinreihe und eines Chinolinderivates keinerlei weitgehende Regelmässigkeit erkennen; im Gegentheile verhalten sich derartige Verbindungen bisweilen bei scheinbar geringfügiger Aenderung der Constitution recht verschieden. Durch fixe Alkalien werden sie sämmtlich zersetzt, indess nur aus dem Chinolinderivat ein Hydrat, resp. Oxyd ausgeschieden, aus dem die ursprünglichen Salze regenerirt werden können. Alle Ammoniumhydroxyde von Pyridincarbonsäureäthern dagegen sind nicht existenzfähig; sie werden im Augenblicke ihres Entstehens verseift. Hierbei erhält man aus allen bisher untersuchten Monocarbonsäureäthern, mit Ausnahme des Phenyllutidinderivates, Verbindungen von

zweifellos betaïnartigem Charakter, ähnlich der aus Narcotin erhaltenen Apophyllensäure, welche nach v. Gerichten als γ-carboxylirtes Nicotinsäurebetaïn aufzufassen ist[1]). Mit den aus Nicotin- und Picolinsäure erhaltenen Körpern $C_7H_7NO_2 + H_2O$ ist selbstverständlich isomer das ächte Pyridinbetaïn[2]) und möglicherweise das unter den Alkaloïden des Bockshornsamens entdeckte Trigonellin[3]). Keines der hier besprochenen betaïnartigen Producte kann durch Säuren in ein Pseudoxyl übergeführt werden, einige werden durch Basen in eine Aminbase und eine stickstofffreie Säure gespalten. Aehnlich scheint auch das Trigonellin verändert zu werden. Die aus den Ammoniumverbindungen des Collidindicarbonsäureäthers, merkwürdiger Weise aber auch des Phenyllutidinmonocarbonsäureäthers entstehenden »Dehydride« verhalten sich nach früheren Untersuchungen durchaus anders und liefern bisweilen sogar Isomere der ersterwähnten Betaïne; sie sind gegen Alkalien beständig, werden aber durch Säuren in Essigsäure und ein methylirtes Pseudoxyl gespalten. Für diese Körper folgt somit aus den obigen Versuchen nur, dass sie nicht zur Gruppe der betaïnartigen Verbindungen gehören können.

Hrn. Dr. R. Michael, welcher mich bei Ausführung dieser Versuche wesentlich unterstützt hat, sage ich hierdurch meinen aufrichtigsten Dank.

Zürich, den 9. Januar 1886.

6. C. Engler und P. Riehm: Ueber die Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak.

(Eingegangen am 14. Januar.)

In dieser Zeitschrift[4]) hat der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Heine einen basischen Körper beschrieben, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon bei Gegenwart wasserfreier Phosphorsäure erhalten war. In siedendes Acetophenon wurde trockenes Ammoniakgas eingeleitet unter allmähliger Zugabe von soviel wasserfreier Phosphorsäure, dass auf 1 Molekül Acetophenon etwas mehr als

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 85.
[2]) Diese Berichte XV, 1251.
[3]) Jahns, diese Berichte XVIII, 2518.
[4]) Diese Berichte VI, 638.

1 Molekül Phosphorsäureanhydrid kam. Nach beendigter Einwirkung wurde die noch heisse Masse rasch abdestillirt und dabei ein anfänglich dickflüssiges, später erstarrendes Destillationsproduct erhalten, aus welchem mit starker Salzsäure in der Wärme das salzsaure Salz eines basischen Körpers ausgezogen werden konnte. Dieser basische Körper selbst konnte durch Eingiessen der salzsauren Lösung in einen Ueberschuss verdünnter Ammoniakflüssigkeit isolirt werden. Wir glaubten damals, diesem Körper die empirische Formel $C_{24}H_{19}N$ beilegen zu sollen, welche 89.72 pCt. Kohlenstoff, 5.92 pCt. Wasserstoff und 4.36 pCt. Stickstoff verlangt. Allerdings stimmten die Elementaranalysen der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz, welche den Schmelzpunkt 130° zeigte, nicht sehr genau mit dieser Formel überein, doch schienen die Eigenschaften der neuen Verbindung die damals aufgestellte Constitutionsformel zu bestätigen. Bei der Analyse wurden gefunden:

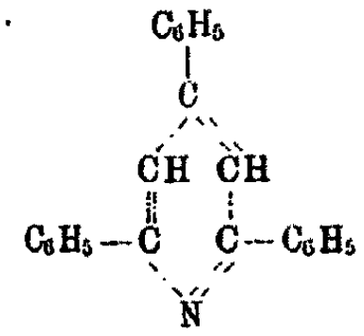
C	89.3	89.0	89.0	89.5	89.2	89.7	89.7	89.8	89.5 pCt.
H	5.8	5.9	5.9	5.7	5.7	5.7	5.8	5.9	5.9 »
N	4.2	3.9	4.3	—	—	—	—	—	— »

In neuerer Zeit haben wir nun die Einwirkung von Aceton, sowie von Mesityloxyd auf Ammoniak und Acetamid zu untersuchen begonnen und haben speciell bei der Einwirkung von Mesityloxyd auf Acetamid einen basischen Körper erhalten, für den wir vorläufig, seiner Bildungsweise nach, ohne bis jetzt bestimmtere Gründe zu haben, die Constitution eines trimethylirten Pyridins annehmen. Wir glauben nun, dass obige aus Acetophenon und Ammoniak erhaltene Base ebenfalls ein Pyridinderivat ist und sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

$$3C_6H_5COCH_3 + NH_3 = C_{23}H_{17}N + 3H_2O + CH_4.$$

Da bei neuerdings angestellten Untersuchungen constatirt worden ist, dass bei der Bildung der Base nach obigem Verfahren auch uncondensirbare Gase auftreten, da ferner der Austritt von Sumpfgas aus Aceton und Acetophenon, wenn diese unter Condensation mit basischen Substanzen Pyridin-, bezw. Chinolinkörper liefern, von uns bei anderen Reactionen auch schon bemerkt worden ist, so glauben wir vorläufig annehmen zu müssen, dass die Bildung obigen Körpers nach dieser Reaction verläuft, um so mehr, als die damals ausgeführten Analysen die empirische Formel $C_{23}H_{17}N$, welche 89.2 pCt. Kohlenstoff, 5.2 pCt. Wasserstoff und 4.5 pCt. Stickstoff verlangt, recht gut zulassen, und auch die Eigenschaften, besonders die auffallende Beständigkeit dieser Verbindung auf ein solches Pyridinderivat hindeuten.

Dem aus Acetophenon und Ammoniak dargestellten Körper dürfte sonach die in der folgenden Formel ausgedrückte Constitution zukommen:



Die Constitution wäre insbesondere auch dadurch interessant, dass sie ein vollständiges Analogon bildet mit der Constitution des bei derselben Untersuchung gleichzeitig zum ersten Mal dargestellten Triphenylbenzols; denn ersetzt man in letzterem eine CH-Gruppe durch Stickstoff, so hat man die neue Pyridinbase.

Mit dem näheren Studium dieser, sowie verwandter Reactionen zur Bildung von Pyridinkörpern, wie z. B. Einwirkung von Aceton und Acetophenon auf Ammoniak, Acetamid und Benzamid, sind wir beschäftigt und möchten uns hierdurch dieses Gebiet für einige Zeit reserviren. Dieselben Pyridinkörper werden aller Wahrscheinlichkeit nach auch entstehen, wenn an Stelle reiner Ketone eine Mischung dieser mit Aldehyden oder deren Condensationsproducten auf Ammoniak zur Einwirkung kommt.

Karlsruhe, Chem.-techn. Laboratorium.

7. M. Conrad und M. Guthzeit: Einwirkung von Chorlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

In einer früheren Mittheilung[1]) haben wir dargethan, dass der Lävulinsäureester ebenso wie der Ester der Acetessigsäure und Malonsäure Chlorgas absorbirt und dabei unter Entwicklung von Salzsäure in Monochlorlävulinsäureester sich umwandelt. Diesem Ester kann durch Alkalien und Sodalösung, ja sogar mittelst Natriumacetat das Chlor leicht entzogen werden. Ein Molekül des Esters vermag, wie uns verschiedene Versuche überzeugten, genau zwei Moleküle Natronhydrat zu neutralisiren. Das hierbei entstehende chlorfreie Natriumsalz untersuchten wir nicht genauer, nachdem wir in Erfahrung

[1]) Diese Berichte XVII, 2287.

brachten, dass Herr L. Wolff in ähnlicher Richtung zu arbeiten gedenkt und die Acetacrylsäure, auf die wir unser Hauptaugenmerk lenken wollten, schon dargestellt hat. Dagegen haben wir es unternommen, mittelst synthetischer Versuche die Frage zur Entscheidung zu bringen, an welchem Kohlenstoffatom das Halogenatom in dem Ester gebunden ist. Berücksichtigt man das Verhalten des Acetessigesters, so wird es wenig wahrscheinlich, dass das Chlor in die Methylgruppe der Lävulinsäure eingetreten ist, dagegen dürfte es zweifelhaft sein, ob eine α- oder β-Chlorlävulinsäure hier vorliegt.

Es handelt sich in diesem Falle um die theoretisch interessante Frage, ob die Bindung der Wasserstoffatome einer Alkylgruppe durch ein damit verbundenes Carbonyl (resp. Acetyl) oder Carboxyl mehr gelockert wird. Verschiedene Thatsachen sprechen dafür, dass die Carbonylgruppe die Austauschbarkeit des Wasserstoffatoms mehr erleichtert als die Carboxylgruppe. So lassen sich die Aldehyde und Ketone bei viel niedrigerer Temperatur chloriren und bromiren als die ihnen entsprechenden Fettsäuren. Nach Claisen [1]) verbinden sich Aldehyde mit Acetessigester viel leichter als mit Malonsäureester, ebenso wie das Acetylmethan (Aceton) eher seine Wasserstoffatome gegen Aldehyde austauscht als das Carboxylmethan (Essigsäure).

Das Studium der aus Natriummalonsäureester oder Natriumacetessigester und Chlorlävulinsäureester entstehende Product sollte uns die Bestätigung bringen, dass letzterem die Formel:

$$CH_3 \cdots CO \cdots CHCl \cdots CH_2COOC_2H_5$$

zukommt.

Dass Monobromlävulinsäureester lebhaft auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters einwirkt und ein zwischen 285—295° siedendes Oel liefert, haben wir schon früher mitgetheilt. Ganz derselbe Körper entsteht auch aus Chlorlävulinsäureester und Malonsäureester.[2]) Es ist isomer mit dem von Michle [3]) dargestellten Ester der Acetyltricarballylsäure und dürfte nach obigen Erörterungen die Formel:

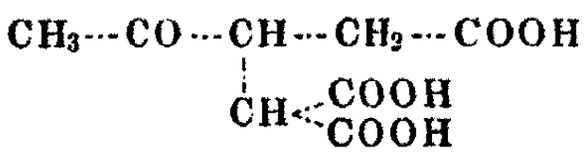
$$\begin{array}{l} CH_3CO\cdots CH\cdots CH_2\cdots COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\

Um aus diesem Ester die freie Säure zu gewinnen, wurden 11 g desselben mit 25 g Barythydrat und 400 ccm Wasser circa 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das hierdurch entstandene unlösliche Baryumsalz zersetzten wir, nachdem es abfiltrirt und ausgewaschen war, genau mit der erforderlichen Quantität Schwefelsäure und dampften hiernach das Filtrat von Baryumsulfat auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockene ein. Durch Extrahiren mit Aether erhielten wir daraus einen Syrup, der nach längerem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute entsprach etwa 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_7$
C	43.93	44.03 pCt.
H	4.97	4.59 »

Diese Säure



ist als α-Carboxyl-β-acetylglutarsäure zu bezeichnen. Sie erweicht schon bei etwa 100°, ihr Schmelzpunkt variirt, je nach dem sie rascher oder langsamer erhitzt wird, und liegt zwischen 121—124°.

Das neutrale Ammonsalz der Säure giebt Niederschläge mit Silbernitrat, Bleiacetat und Chlorbaryum.

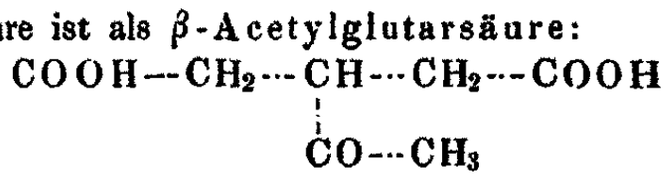
Das Zinksalz wurde durch Neutralisation der Säure mit Zinkcarbonat gewonnen. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung wird das Salz durch Zusatz von Weingeist flockig ausgefällt; beim Eindampfen erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen, amorphen Masse.

Beim Erhitzen auf 160° spaltet die Säure Kohlensäure ab und verwandelt sich in einen dicken Syrup, der in Wasser leicht löslich ist. Nach dem Eindampfen der Lösung und längerem Stehen im Exsiccator erhält man eine krystallinische Masse.

Die Analyse hiervon ergab Werthe, die zur Formel $C_7H_{10}O_5$ stimmen.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5$	Gefunden
C	48.28	48.11 pCt.
H	5.75	6.02 »

Diese Säure ist als β-Acetylglutarsäure:



aufzufassen. Sie ist isomer mit der von Wislicenus und Limpach[1])

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 128.

dargestellten α-Acetylglutarsäure, die aber nur in Form ihres Esters bekannt ist, und scheint mit keiner der verschiedenen anderen Säuren von derselben Formel identisch zu sein. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei 109°.

Die wässerige Lösung des Ammonsalzes giebt in ähnlicher Weise wie die Lävulinsäure mit Eisenchlorid eine rothbraune, flockige Fällung. Das Baryumsalz, durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in warzenförmig gruppirten Krystallen aus.

Das Silbersalz entsteht durch Fällung der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat. Der entstandene Niederschlag löst sich in kochendem Wasser ohne Zersetzung auf und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch ab.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8O_5Ag_2$
C	21.40	21.65 pCt.
H	2.33	2.06 »
Ag	54.97	55.67 »

Tollens [1]) hat durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Wolff [2]) mit Natriumamalgam in saurer Lösung die Lävulinsäure in Valeriansäure übergeführt. Diese Reductionsmittel haben wir gleichfalls angewendet, um die β-Acetylglutarsäure in die von Komnenos [3]) beschriebene β-Aethylglutarsäure umzuwandeln und dadurch ihre Constitutionsformel zu begründen und zugleich den Beweis für die β-Stellung des Chlors in der Chlorlävulinsäure zu erbringen. Die Versuche führten uns aber zu keinem einheitlichen Product. Wir wiederholten sie nicht mehr, als uns von befreundeter Seite die Nachricht zukam, dass Herr L. Knorr auf anderem Wege die Stellung des Chloratoms im Chlorlävulinsäureester nachgewiesen hat.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 236.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 208, 109.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 218, 167.

8. Ludwig Knorr: Ammoniak als Reagens auf Doppelketone der Stellung 1.4.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Wie ich in früheren Mittheilungen[1]) gezeigt habe, vereinigt sich der Diacetbernsteinsäureester glatt mit Ammoniak und primären Aminbasen zu Pyrrolderivaten.

In ähnlicher Weise reagirt das Ammoniak nach Paal[2]) und Lederer und Paal[3]) mit Acetophenonaceton, Acetonylaceton und Acetophenonacetessigester, so dass diese Reaction allgemein für die Doppelketone der Stellung 1.4 von der Formel

$$R_1 --- CO --- CHR_2 --- CHR_3 --- CO R_4$$

giltig zu sein scheint.

Die gebildeten Pyrrolabkömmlinge zeigen alle eine charakteristische Reaction. Sie färben beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Fichtenspahn intensiv roth. Mit Hülfe dieser Reaction[4]) gelingt es leicht, die geringsten Spuren eines Pyrrolderivates nachzuweisen, ohne dass es nöthig wäre, die Substanz vorher zu isoliren.

Bei der grofsen Leichtigkeit nun, mit der die Doppelketone der Stellung 1.4 unter dem Einfluss des Ammoniaks in Körper der Pyrrolreihe übergehen, scheint mir die Fichtenspahnreaction sehr geeignet zum Nachweis dieser Ketone und zur Unterscheidung derselben von Doppelketonen mit anderer Stellung der Ketongruppen.

Der Nachweis ist mit geringen Substanzmengen und in wenigen Minuten leicht auszuführen.

Es empfiehlt sich dabei folgendes Verfahren:

Man löst eine kleine Probe der zu prüfenden Substanz in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure zu und kocht das Gemisch etwa eine halbe Minute lang, fügt dann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht nochmals auf, während man einen Fichtenspahn in die Lösung einführt.

Eine intensive Röthung des Spahns zeigt die Anwesenheit eines Doppelketons von der Stellung 1.4 in der untersuchten Substanz an.

Es gelingt auf diese Weise leicht noch 1 mg Diacetbernsteinsäureester in einer Verdünnung von 1:5000 nachzuweisen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2869; XVIII, 300, 1558.

[2]) Diese Berichte XVIII, 367, 2251.

[3]) Diese Berichte XVIII, 2591.

[4]) In dem Einwirkungsproduct von essigsaurem Ammoniak auf Lävulinsäure resp. Lävulinsäureester kann mittelst dieser Reaction leicht die Anwesenheit eines Pyrrolderivates, vermuthlich eines Oxymethylpyrrols nachgewiesen werden.

In welcher Weise diese Reaction zur Lösung von Stellungsfragen dienen kann, möge folgendes Beispiel zeigen:

Die Stellung des Bromatoms im Bromlävulinsäureester ist noch unbestimmt. Es sind für diese Verbindung drei Formeln möglich:

1. $CH_2Br\cdots CO\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CO_2C_2H_5$
2. $CH_3 . CO . CHBr\cdots CH_2\cdots CO_2C_2H_5$
3. $CH_3 . CO . CH_2 . CHBr . CO_2C_2H_5$,

von denen die erste wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, wenn man das Verhalten des Acetessigesters gegen Halogene berücksichtigt.

Durch Einwirkung von Natracetessigester auf den Bromlävulinsäureester gelingt es leicht ein Doppelketon zu gewinnen, welches dementsprechend eine der drei Constitutionsformeln

1.
$$\begin{array}{l} CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 \end{array}$$

2.
$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . CH_2 . CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3CO . CH . CO_2C_2H_5 \end{array}$$

3.
$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH_2 . CH . CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3 . CO . CH . CO_2C_2H_5 \end{array}$$

besitzen muss.

In Formel 1 und 2 befinden sich die beiden Ketongruppen in der Stellung 1 . 4, in Formel 3 in der Stellung 1 . 5[1]).

Die oben beschriebene Reaction zeigte sofort, dass ein Doppelketon der Stellung 1 . 4 vorliegt, indem dasselbe mit Ammoniak zu einem Pyrrolderivat zusammentritt.

Für das Condensationsproduct von Bromlävulinsäureester und Natracetessigester bleibt somit nur die Wahl zwischen den Formeln 1 und 2, zwischen denen ein bestimmter Entscheid nicht getroffen werden kann. Indess verdient die zweite Formel aus dem oben erwähnten Grunde entschieden den Vorzug, so dass ich die Substanz im Folgenden, freilich mit allem Vorbehalt, als α-β-Diacetglutarsäureester und den Bromlävulinsäureester als β-Bromlävulinsäureester bezeichnen will.

α-β-Diacetglutarsäureester.

β-Bromlävulinsäureester[2]) wurde mit der äquivalenten Menge Natracetessigester in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der

---

[1]) Aehnliche Doppelketone der Stellung 1 . 5 hat kürzlich Hantzsch erhalten (diese Berichte XVIII, 2583). Nach seinen Versuchen reagiren dieselben merkwürdiger Weise überhaupt nicht mit Ammoniak.

[2]) Der Direction der »Farbwerke vorm. Meistor, Lucius & Brüning« sage ich auch an dieser Stelle besten Dank für die Liberalität, mit welcher sie mir ein schönes Präparat Lävulinsäureester zur Verfügung stellte.

alkalischen Reaction gekocht. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser schied sich der Diacetglutarsäureester als schweres, rothes Oel ab, das in ätherischer Lösung mit Wasser mehrmals gewaschen wurde.

Nach dem Verdunsten des Aethers und Trocknen über Schwefelsäure stellte der Ester einen rothen Syrup dar, der noch geringen Bromgehalt zeigte und bei einem Druck von etwa 140 mm zwischen 240—250° destillirte.

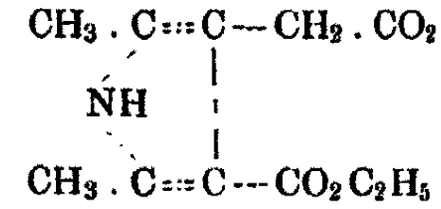
Da der Ester bei der Destillation Veränderung erleidet, indem er dann nicht mehr mit Ammoniak reagirt, so musste ich auf eine Reinigung desselben verzichten, und wurde derselbe in rohem Zustand mit Ammoniak auf das Pyrrolderivat weiter verarbeitet.

Der rohe Ester gab bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{20}O_6$
C	55.8	57.4 pCt.
H	7.1	7.4 »

Ein Tropfen des Esters zeigt nach dem Aufkochen mit essigsaurem Ammoniak in essigsaurer Lösung die oben beschriebene Pyrrolreaction in ausgezeichneter Weise.

Dimethylpyrrol-carbon-essigsäureester,



Der Diacetglutarsäureester wurde in starker Essigsäure gelöst und mit überschüssigem, essigsaurem Ammoniak einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten schied sich der Dimethylpyrrolcarbonessigsäureester anfangs als Oel ab, das bald zu Krystallflocken erstarrte. Dieselben wurden auf dem Filter gesammelt und mehrmals aus Aether umkrystallisirt.

Man erhält den Ester so in Form glänzender Blättchen, die bei 109—110° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO_4$ besitzen.

	Gefunden	Berechnet
C	61.7	61.7 pCt.
H	7.5	7.5 »

Der Ester ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren, er löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether. Die Löslichkeit in Aether nimmt mit dem Grade der Reinheit des Esters ab.

Dimethylpyrrolcarbonessigsäure.

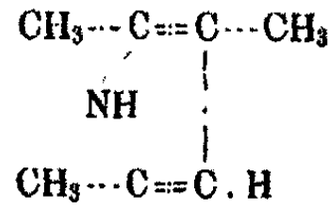
Beim längeren Kochen mit wässriger Natronlauge geht der Dimethylpyrrolcarbonessigsäureester in Lösung, indem er durch Ver-

seifung in die Dimethylpyrrolcarbonessigsäure verwandelt wird. Die alkalische Lösung lässt beim Ansäuern diese Säure in Form feiner Prismen fallen, die rasch filtrirt wurden, da sie sich bei Gegenwart von Mineralsäuren bald violett färben.

Die mit Wasser ausgewaschene Säure erwies sich nach dem Trocknen auf porösem Thon sofort rein.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_4$
N	7.2	7.1 pCt.

Die Säure schmilzt bei 196° unter stürmischer Kohlensäureabgabe und Hinterlassung eines rothen Oeles, das in seinen Eigenschaften den Pyrrolhomologen sehr ähnlich ist und wahrscheinlich das Trimethylpyrrol der Formel:



darstellt.

Die Zersetzung der Säure verläuft indess keineswegs glatt, so dass ich von einer Reinigung und Analyse des Oeles absehen musste.

Ester, Säure und Pyrrol zeigen die Fichtenspahnreaction in ausgezeichneter Weise.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. Weyl sage ich für seine eifrige und werthvolle Unterstützung meinen besten Dank.

9. Ferd. Tiemann: Ueber Glucosamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. 1. No. DCXX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Das salzsaure Glucosamin, $C_6H_{13}NO_5$, HCl, geht, wie ich vor einiger Zeit dargethan habe [1]), bei der Oxydation mit Salpetersäure in Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, eine zweibasische, mit der Zuckersäure und Schleimsäure isomere Säure, über, welche sich bei der trockenen Destillation in Wasser und Brenzschleimsäure spaltet. Aus diesen Versuchen erhellt, dass das Glucosamin thatsächlich der Ammoniakabkömmling eines nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammgesetzten Kohlenhydrats ist. Mit dieser Auffassung steht auch das Ergebniss des folgenden Versuchs im Einklang.

[1]) Diese Berichte XVII, 241.

Phenylglucosazon aus salzsaurem Glucosamin.

E. Fischer[1]) hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf wässerige Lösungen von Glucose und Lävulose eine in gelben Nadeln krystallisirende, Phenylglucosazon genannte Verbindung entsteht, deren Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{22}N_4O_4$ entspricht. Die nämliche Substanz lässt sich auch aus dem salzsauren Glucosamin gewinnen. Zu dem Ende wird die Auflösung von 1 Theil salzsauren Glucosamins, 2 Theilen chlorwasserstoffsauren Phenylhydrazins und 3 Theilen essigsauren Natriums in 22 Theilen Wasser mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich Phenylglucosazon, jedoch weit langsamer als unter gleichen Bedingungen aus Glucoselösungen, als gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Dreistündiges Erhitzen genügt, um die gesammte Menge des aus salzsaurem Glucosamin darstellbaren Phenylglucosazons zur Abscheidung zu bringen. Die Ausbeute ist erheblich, obschon die Reaction keineswegs quantitativ verläuft. Die aus salzsaurem Glucosamin bereiteten, durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigten Präparate schmolzen zunächst immer um 180°, so dass ich anfangs glaubte, es darin mit einer eigenartigen, von dem Phenylglucosazon verschiedenen Verbindung zu thun zu haben. Weitere Versuche haben jedoch ergeben, dass die betreffende Substanz mit der aus Glucose gewonnenen völlig identisch ist. Wenn man die gelbe, krystallinische Masse mit wenig Aceton übergiesst, den dabei erhaltenen, gelbroth gefärbten Auszug entfernt und den Rückstand aus siedendem Aceton oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so resultiren hellgelbe Nadeln, welche genau den von E. Fischer beobachteten Schmelzpunkt von 205° zeigen. Auf die angegebene Weise lässt sich auch das aus unreinen Traubenzuckerlösungen abgeschiedene Phenylglucosazon leicht reinigen.

Elementaranalyse des aus salzsaurem Glucosamin dargestellten Phenylglucosazons:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_{18}	216	60.33	60.50	60.80	—	—
H_{22}	22	6.15	6.44	6.70	—	—
N_4	56	15.64	—	—	15.29	15.49
O_4	64	17.88	—	—	—	—
	358	100.00				

Da die chemische Constitution des Phenylglucosazons noch nicht aufgeklärt ist und verschiedene Zuckerarten — nach E. Fischer's eigenen Angaben sowohl Dextrose als auch Lävulose — ein und das-

[1]) Diese Berichte XVII, 579.

selbe Phenylglucosazon liefern, so giebt der vorstehende Versuch über die Natur des Kohlenhydrats, dessen Ammoniakabkömmling Glucosamin ist, zunächst noch keinen weiteren Aufschluss.

Bromwasserstoffsaures Glucosamin, $C_6H_{13}NO_5$, HBr.

In der oben citirten Abhandlung habe ich angeführt, dass es noch nicht gelungen ist, aus dem chlorwasserstoffsauren Salz das freie Glucosamin im krystallisirten Zustande darzustellen oder dieses Salz in andere gut krystallisirende Salze der genannten Base umzuwandeln. Neuerdings habe ich gefunden, dass man vom Chitin aus leicht zu krystallisirtem, bromwasserstoffsaurem Glucosamin gelangen kann. Man löst zu dem Ende das aus den Panzern und Scheeren der Hummer in früher beschriebener Weise bereitete, getrocknete Chitin in concentrirter Bromwasserstoffsäure, verdampft die überschüssige Säure, verdünnt die concentrirte, tiefbraune Lösung mit viel Wasser, entfärbt durch Kochen mit Thierkohle und dampft zur Krystallisation ein. Die bei längerem Stehen sich ausscheidende, dunkel gefärbte Krystallmasse wird durch Waschen mit wenig Wasser von der anhaftenden Bromwasserstoffsäure befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Die farblosen Krystalle von bromwasserstoffsaurem Glucosamin zersetzen sich in Berührung mit der Luft beim Erwärmen unter starker Bräunung, so lange denselben noch Wasser anhaftet. Es ist daher nothwendig, die krystallisirte Verbindung durch Waschen zuerst mit Alkohol und sodann mit Aether sorgfältig vom Wasser zu befreien, bevor man sie trocknet. So behandelt kann man sie beliebig lange im Luftbade auf 100° erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt, bezw. ein Verfärben der Krystalle stattfindet.

Das bromwasserstoffsaure Glucosamin krystallisirt in glänzenden, weissen, anscheinend monosymmetrischen Prismen, welche sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	II.	III.
C_6	72	27.68	27.67	—	—
H_{14}	14	5.38	5.58	—	—
N	14	5.38	—	5.55	—
Br	80	30.78	—	—	30.74
O_5	80	30.78	—	—	—
	260	100.00			

Ebenso wie von Bromwasserstoffsäure wird das Chitin auch von starker Jodwasserstoffsäure zerlegt und aufgelöst. Die tiefbraune

Lösung zersetzt sich selbst bei vorsichtigstem Eindampfen unter starker Jodabscheidung, so dass es bislang nicht möglich gewesen ist, daraus krystallisirtes, jodwasserstoffsaures Glucosamin zu isoliren.

Specifisches Drehungsvermögen des salzsauren Glucosamins.

Wässerige Lösungen des salzsauren Glucosamins drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts. G. Ledderhose[1]) hat bereits die specifische Drehung des salzsauren Glucosamins eingehend untersucht. Derselbe folgert aus seinen Versuchen, »dass die Energie der Drehung unabhängig von der Temperatur der Lösung sei, von der Concentration der letzteren aber insofern beeinflusst werde, als die specifische Drehung zuerst mit der Verdünnung der Lösung entschieden abnehme und später bei stärkerer Verdünnung wieder etwas grösser werde. G. Ledderhose findet für $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Concentrationen Werthe, welche zwischen +67.61 und +70.15 schwanken.

Hr. Geh. Rath H. Landolt hat die Güte gehabt, das specifische Drehungsvermögen von salzsaurem Glucosamin mittelst der vortrefflichen Polarisationsapparate der landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin bestimmen zu lassen. Hr. Dr. Rudolph Wegscheider, welcher diese Versuche ausgeführt hat, macht mir darüber die folgenden Mittheilungen:

Die Beobachtungen sind in einer Röhre von 440.33 mm Länge bei 20° im Natriumlicht gemacht worden und haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

		Beobachtet			
		Procentgehalt der Lösung	Dichte der Lösung d^{20}_4	Drehungswinkel	Daraus berechnet $(\alpha)_D$ 20
Salzsaures Glucosamin	I.	5.1584	1.01865	+17.27	+74.64
	II.	2.5926	1.00853	+ 8.13	+70.61

Die angeführten Werthe sind etwas höher als die von G. Ledderhose gefundenen. Sie bestätigen die von demselben gemachte Beobachtung, dass das specifische Drehungsvermögen des salzsauren Glucosamins mit wachsender Concentration seiner Lösungen zunimmt.

Ich beabsichtige, die Versuche zur Ermittelung der chemischen Constitution des Glucosamins fortzusetzen. Ich habe in Verfolg dieses Zieles zunächst die Isozuckersäure, welche sich aus salzsaurem Glucosamin ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge erhalten lässt, in Gemeinschaft mit Hrn. Rudolph Haarmann einer eingehenderen Unter-

[1]) Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie 1880, IV, 148.

suchung unterworfen. Diese ist, soweit es sich dabei um den Vergleich der Eigenschaften, sowie der unter den nämlichen Bedingungen erfolgenden Umsetzungen und Zersetzungen der Schleimsäure, Zuckersäure und Isozuckersäure handelt, nunmehr zu einem gewissen Abschluss gebracht; wir werden darüber in einem der nächsten Hefte berichten.

10. Alfred Einhorn und Richard Lauch: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Vor einigen Monaten hat der Eine[1]) von uns eine von Hrn. Professor von Baeyer entdeckte Methode, unterchlorige Säure auf organische Substanzen einwirken zu lassen, veröffentlicht und zugleich angegeben, dass weitere Versuche über die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Verfahrens im Gange seien. Da nun Hr. Professor Erlenmeyer[2]) in einer mit Hrn. J. Rosenhek gemeinschaftlich abgefassten Notiz über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin sich ebenfalls die Aufgabe gestellt hat, die Anwendbarkeit der Borsäuremethode auf eine Klasse organischer Körper zu studiren, und dabei ein Kapitel gewählt hat, welches wir schon seit einiger Zeit bearbeitet haben, so sehen wir uns ganz gegen unseren Wunsch genöthigt, einige Resultate unserer noch unfertigen Arbeit zu publiciren.

Bringt man Chinolin zu einer filtrirten, klaren Lösung von unterchloriger Säure, welche man durch Versetzen einer wässerigen Chlorkalklösung mit einem Ueberschuss von Borsäure erhält, so findet eine starke Erwärmung statt, welche man zweckmässig durch Abkühlen mässigt. Die Flüssigkeit trübt sich dabei, indem sich basisch borsaurer Kalk ausscheidet, und in der stark verharzten Reactionsmasse findet sich neben unverändertem Chinolin auch Carbostyril vor.

Letzteres lässt sich leicht isoliren, wenn man die Flüssigkeit nach vorhergehender Behandlung mit schwefliger Säure mit Aether oder Chloroform extrahirt, die Extracte mit verdünnter Sodalösung wäscht und die Lösungsmittel abdunstet. Ein so hergestelltes Präparat

[1]) R. Lauch: Diese Berichte XVIII, 2287.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3295.

wurde verschiedene Male aus Wasser umkrystallisirt, zeigte dann den Schmelzpunkt 198—199° und gab bei der Elementaranalyse die für Carbostyril verlangten Werthe.

Ber. für C_9H_7NO		Gefunden	
C	74.48	74.28	— pCt.
H	4.8	5.08	— »
N	9.6	—	9.59 »

Diese Herstellungsweise des Carbostyrils ist jedoch nicht lohnend, weshalb wir uns veranlasst gesehen haben die Methode in der Weise zu modificiren, dass eine kalte, verdünnte, wässerige Lösung von borsaurem Chinolin, welches man beim Erkalten einer heissen Lösung von Chinolin in Borsäure leicht in weissen Krystallen erhält, mit einer abgekühlten, wässerigen Auflösung von Chlorkalk versetzt wird, wobei sich nach einiger Zeit lange, weisse Nadeln in dem Gefäss ausscheiden, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Diese Krystalle erwiesen sich jedoch nicht als Carbostyril, sie schmelzen bei 112°, enthalten Chlor und gaben bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

Ber. für C_9H_6NOCl		Gefunden		
C	60.17	59.88	59.71	60.44 pCt.
H	3.34	4.1	3.4	3.44 »
N	7.8	—	—	7.7 »
Cl	19.78	—	—	19.69 »

Diese Werthe passen am Besten für eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung C_9H_6NOCl. Die vorliegende Verbindung ist zur Darstellung von Carbostyril geeignet, welches daraus beim Auflösen in Alkalien und darauf folgenden Ausfällen mit Kohlensäure entsteht.

Wir wollen noch erwähnen, dass wir auch bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf eine Lösung von borsaurem Chinolin je nach den Reactionsbedingungen sowohl die Bildung des soeben beschriebenen chlorhaltigen Körpers als diejenige von Carbostyril beobachtet haben, und dass man beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Carbostyrilalkali mit unterchlorigsaurem Natron durch Ausfällen mit Kohlensäure ebenfalls ein chlorhaltiges Product erhält, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt in weissen Nadeln erhalten wird, die bei 112° schmelzen und nach den bis jetzt vorliegenden Analysen identisch zu sein scheinen mit dem Körper, welchen wir aus borsaurem Chinolin und Chlorkalklösung erhalten haben.

Ber. für C_9H_6NOCl		Gefunden		
C	60.17	59.7	59.8	— pCt.
H	3.34	3.9	3.9	— »
N	7.8	—	—	7.8 »
Cl	19.78	—	—	— »

Wir beabsichtigen diese Arbeit fortzusetzen und werden in einem der nächsten Hefte auch auf das Verhalten der Pyridinabkömmlinge gegen unterchlorige Säure zu sprechen kommen, Studien, welche wir schon vor einiger Zeit aufgenommen haben.

11. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der isomeren α-Naphtylaminsulfosäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die verschiedenen vom α-Naphtylamin sich ableitenden isomeren Sulfosäuren liegen nur ungenügende Angaben vor, welche bei der grossen technischen Bedeutung dieser Substanzen einer Klärung und Sichtung dringend bedürfen. Ich habe die zu diesem Zwecke nothwendigen Versuche angestellt und werde im Nachfolgenden über dieselben, soweit sie zum Abschlusse gediehen sind, berichten.

Am längsten bekannt und am genauesten studirt ist die 1850 von Piria[1]) entdeckte Naphtionsäure. Dieselbe wurde, neben der sogenannten Thionaphtamsäure durch die Einwirkung von Ammoniumsulfit auf Nitronaphtalin in wässrigalkoholischer Lösung erhalten.

1874 kündigten E. Schmid und B. Schaal[2]) in einer vorläufigen Notiz eine vergleichende Untersuchung der α-Naphtylaminsulfosäuren an und erklärten, ohne analytische Belege, durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure in der Wärme auf α-Naphtylamin, zwei isomere Säuren erhalten zu haben, deren eine mit der Piria'schen identisch sei. Durch Reduction von Nitronaphtalinsulfosäure hatten sie ein drittes Isomeres erhalten, welches später auch von Cleve[3]) untersucht wurde.

---

[1]) R. Piria, Ann. Chem. Pharm. 78, 31.

[2]) E. Schmidt und B. Schaal, diese Berichte VII, 1367.

[3]) P. F. Cleve, Bull. 24, 511. — Verh. der schw. Ac. d. Wiss. 1875, 13 ff.

Endlich erhielten Nevile und Winther[1]) durch Erhitzen gleicher Moleküle Naphtylamin und Schwefelsäure auf 180—200° eine Amidonaphtalinsulfonsäure, über welche nähere Angaben fehlen.

Beilstein[2]) unterscheidet drei isomere Säuren und zwar die von Nevile und Winther, die von Schmidt und Schaal und Cleve aus Nitronaphtalinsulfosäure gewonnene und endlich die Piria'sche Naphtionsäure.

Endlich wäre noch zu erwähnen, dass eine in der Technik verbreitete Vorschrift empfiehlt, durch Erhitzen von 1 Theile Naphtylamin mit 5 Theilen englischer Schwefelsäure bis zur Löslichkeit des Gemisches in Alkali und Eingiessen in Wasser, eine Naphtylaminsulfosäure darzustellen, über deren Natur nähere Aufschlüsse ebenfalls fehlen. Ich habe daher auch diese Säure in den Kreis meiner Betrachtungen gezogen.

1. Piria's Naphtionsäure.

Die genau nach Piria's etwas umständlichem Verfahren gewonnene Substanz zeigte alle Eigenschaften, welche derselben von ihrem Entdecker zugeschrieben werden. Die freie Säure krystallisirt aus siedendem Wasser in seidenglänzenden Nadeln. Die Löslichkeit derselben giebt Piria ohne Temperaturangabe als ungefähr 1 : 2000 an. Ich fand, nach 4tägigem Stehen der Lösungen bei einer Temperatur von 15° in zwei Bestimmungen:

1 : 4030 und 1 : 4504.

Da indessen die freie Säure sowohl wie alle ihre Salze sehr starke Uebersättigungserscheinungen zeigen, so besitzen Löslichkeitsbestimmungen für diese Substanz nur einen untergeordneten Werth.

Das Natriumsalz wurde in wohlausgebildeten grossen Tafeln erhalten, welche sowohl im Krystallwassergehalt, wie in den Reactionen ihrer Lösung scharf mit den Angaben Piria's übereinstimmten. Auch das Kupfersalz, dessen Existenz Piria bezweifelt, konnte durch Auflösen von Kupfervitriol in der warmen concentrirten Lösung des Natriumsalzes erhalten werden. Dasselbe bildet ein weisses, krystallinisches, dem Silbersalze ähnliches Pulver, welches sich mit blauer Farbe in Ammoniak auflöst.

2. Säure von Nevile und Winther.

Dieselbe wurde in grösseren Mengen nach den Angaben der Entdecker bereitet und als einheitlich befunden. Die freie Säure kry-

---

[1]) R. W. C. Nevile und A. Winther, diese Berichte XIII, 1948.
[2]) Beilstein, Handbuch 1224.

stallisirt aus Wasser in genau derselben Weise wie diejenige Piria's und enthält, wie diese, ½ Molekül Krystallwasser.

	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	3.88	4.29 pCt.

Die Löslichkeitsbestimmungen nach 4tägigem Stehen bei 14° ausgeführt, ergaben:

1:4166 und 1:4540.

Das Natriumsalz wurde in Form prächtig ausgebildeter, grosser Tafeln erhalten, welche farblos oder nur blass-rosenroth waren und einen Krystallwassergehalt von 4 Molekülen ergaben:

	Berechnet für $C_{10}H_8NSN_3Na + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	22.4	22.5 pCt.

Die Lösung des Natriumsalzes ist farblos und in concentrirtem Zustande ohne Fluorescenz. Beim Verdünnen erscheint starke, veilchenblaue Fluorescenz. Auch die Lösung der freien Säure fluorescirt sehr stark.

Das Magnesiumsalz bildet schöne, wohl ausgebildete Krystalle.

Das Calciumsalz wurde in blass rosenrothen Tafeln mit 8 Mol. Krystallwasser erhalten.

	Berechnet für $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 8H_2O$	Gefunden
H_2O	22.9	22.4 pCt.

Eine Lösung des Natriumsalzes gab die folgenden Reactionen:

$AgNO_3$, krystallinische Fällung des Silbersalzes.
$AuCl_3$, purpurrothe Lösung und Abscheidung metallischen Goldes.
$AgCl_2$, weisse, in der Wärme lösliche Fällung.
$PtCl_4$, hellgelbe Fällung.
$CuSO_4$, weisse, krystallinische Fällung des Kupfersalzes.
Fe_2Cl_6, lehmfarbige Fällung, beim Kochen dunkle Lösung.

Diese Reactionen sind genau die der Piria'schen Naphtionsäure. Beide Körper sind, wie auch die physikalische Untersuchung (s. w. u.) lehrte, zweifellos identisch.

3. Säure aus Naphtylamin und überschüssiger Schwefelsäure.

Dieselbe wurde nach der bereits gegebenen Vorschrift bereitet. Die durch Wasser gefällte Säure wurde gewaschen und mit verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung krystallisirte ein Natriumsalz, welches dem Natriumsalz der Naphtionsäure nicht

im geringsten ähnlich sah. Dasselbe bildet hellglänzende Blättchen mit einem Krystallwassergehalt von $4H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{10}H_8NSO_3Na + 4H_2O$		I.	II.
H_2O	22.4	23.7	22.07 pCt.

Auch das Calciumsalz dieser Säure wurde nicht in Tafeln, sondern in hellglänzenden Blättchen erhalten. Ich habe daher zuerst geglaubt, eine neue Säure in Händen zu haben, bis sich herausstellte, dass durch oft wiederholtes Umkrystallisiren auch diese blättchenförmigen Salze in die bekannten Tafeln der Naphtionsäuresalze übergingen, welche dann auch alle Reactionen der Naphtionsäure zeigten. Auch die freie Säure glich in allen Stücken der Naphtionsäure. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab nach blos 48stündigem Stehen der Lösung bei 16° als Löslichkeit der Säure:

1 : 3730.

Schon Piria hat einmal beobachtet[1]), dass das Natriumsalz seiner Säure in Blättchen, anstatt wie gewöhnlich, in Tafeln krystallisirte. Diese Blättchen verwandelten sich ebenfalls später in Tafeln.

Die, nach drei verschiedenen Methoden dargestellten, Sulfosäuren hatten sich somit als identisch erwiesen. Bei dem eminenten Krystallisationsvermögen der Natriumsalze lag es indessen nahe, auch noch auf anderem Wege die Indentität derselben zu bestätigen. Zu diesem Zwecke wurden dieselben der krystallographischen und mikrokrystallographischen Untersuchung unterworfen. Den HHrn. Professoren Groth in München und Lehmann in Aachen, welche die grosse Freundlichkeit gehabt haben, diese Untersuchungen vorzunehmen, sage ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank. Das Ergebniss ihrer Beobachtungen war folgendes:

Hr. Prof. Groth:

Die gesandten Krystalle sind von den HHrn. Dr. Grünling und Vollhard gemessen und sämmtlich sowohl unter sich als mit den Piria'schen identisch befunden worden.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Combination:

A = (100) $\infty P \infty$
i = (011) $P\infty$
m = ($\bar{1}$11) P

	I.	II.	III.	IV.	V.
i : i =	68° 5′	68° 15′	68° 19′	68° 11′	68° 9′
m : m =	78° 54′	79° 3′	79° 6′	79° 3′	79° 5′
m : A =	83° 26′	83° 22′	83° 17′	83° 14′	83° 30′

[1]) Piria, Ann. Chem. Pharm. 78, 43.

Spaltbarkeit vollkommen nach A:

No. I. Piria's Messung, umgerechnet.

No. II. Naphtionsaures Natrium nach Piria bereitet.

No. III und IV. Nach Nevile und Winther bereitet.

No. V. Aus Naphtylamin mit 5 Theile Schwefelsäure bereitet.

Hr. Prof. Lehmann berichtet über drei nach den drei verschiedenen Methoden dargestellte Präparate:

Alle drei krystallisiren ganz unter den gleichen Erscheinungen und soweit dies die mikroskopische Beobachtung lehren kann, auch in den gleichen Formen. Die wässerige Lösung gestattet gleichmässig bei allen, namentlich bei raschem Abkühlen einen ziemlich hohen Grad von Uebersättigung und es krystallisirt dann zunächst nicht die gegebene, sondern eine andere Form aus, in grossen Blättern erscheinend, welche aber geringe Stabiltät besitzt und sich schon nach wenigen Augenblicken spontan in die gewöhnliche Form umsetzt. Letztere erscheint da und dort plötzlich an einzelnen Punkten in der Masse und zehrt, einen Hof um sich bildend, die labile Substanz mit mit der Zeit vollständig auf. Da auch diese Erscheinung sich bei allen drei Substanzen in ganz gleicher Weise zeigt, so kann deren Identität wohl nicht zweifelhaft sein.

Die mikrokrystallographische Untersuchung lehrt also das Vorkommen der labilen Blättchenform des Natriumsalzes auch bei den nach Piria und Nevile und Winther hergestellten Präparaten kennen. Es ist anzunehmen, dass diese Form um so labiler ist, je reiner das Salz ist; und dass die verhältnissmässig grosse Stabilität derselben in dem nach der dritten Vorschrift bereiteteten Salze auf das Vorhandensein einer geringen Verunreinigung zurückzuführen ist, welche durch das häufige Umkrystallisiren schliesslich entfernt wurde.

Ich möchte vorschlagen, für die durch obige Untersuchung charakterisirte Substanz den ihr von ihrem ersten Entdecken Piria beigelegten Namen »Naphtionsäure« ausschliesslich beizubehalten. In einer folgenden Mittheilung werde ich zeigen, dass aus dem α-Naphtylamin durch passend geleitete directe Sulfirung noch eine andere Säure erhalten werden kann, welche von der Naphtionsäure verschieden ist.

Organisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Berlin, 14. Januar 1886.

12. H. Warnecke: Ueber Wrightin.

(Eingegangen am 15. Januar.)

J. Stenhouse hat im Jahre 1864 aus dem Samen der ostindischen Apocynacee Wrightia antidysenterica R. Br. ein amorphes Alkaloid isolirt, welches nach einer kurzen Mittheilung im Pharm. Journal a. Transact. II. Ser., Vol. V, p. 493 durch Digestion des alkoholischen Extractes mit verdünnter Salzsäure und Fällung mittelst Ammoniak oder Natriumcarbonat erhalten wurde. Mit Natronkalk verbrannt entwickelte es alkalische Dämpfe und ein basisches Oel, welches beim Erkalten zu einer harzigen Masse erstarrte. Dieses amorphe Alkaloid, von Stenhouse Wrightin genannt, hatte einen bitteren Geschmack, war mässig löslich in kochendem Wasser und kochendem Alkohol, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, ebenso in verdünnten Säuren. Mit starker Salpetersäure digerirt lieferte es Oxalsäure. Galläpfelabkochung bewirkte in der essigsauren Lösung einen reichlichen, flockigen Niederschlag, der sich in Salzsäure löste. Platinchlorid gab in salzsauren Lösungen einen blassgelben, amorphen Niederschlag, Goldchlorid einen ähnlichen, Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag.

Im folgenden Jahre (1865) beanspruchte R. Haines, Professor der Materia medica am Grant College in Bombay l. c. Vol. VI, p. 432 die Priorität der Entdeckung des Alkaloids, welches er früher schon aus der Rinde desselben Baumes dargestellt und Conessin genannt und für welches er die Formel $C_{26}H_{21}NO$ oder $C_{25}H_{22}NO$ aufgestellt hatte. Nachdem das hiesige pharmacologische Institut durch Vermittlung des Hrn. A. Oberdörffer in Hamburg in den Besitz einer grösseren Menge von Semen Wrightiae antidysent. gelangt war, veranlasste mich Hr. Professor Marmé zu einer chemischen Untersuchung dieser Samen.

Nach dem Entfetten des gemahlenen Samens mittelst Aether wurde derselbe mit Alkohol und etwas Salzsäure ausgezogen, das Extract mit Wasser digerirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der gelbbraune, flockige Niederschlag auf Leinen gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, löste sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure zum grössten Theil in kaltem Petroleumäther fast farblos auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde die zurückgebliebene, gelbliche, stark alkalisch reagirende, krystallinische Masse in Alkohol gelöst und die Lösung in ähnlicher Weise wie von W. Marmé und A. Husemann zur Darstellung des Helleborins mit Wasser bis zur starken Opalescenz versetzt. Fast sogleich bildeten sich farblose, seidenglänzende, um ein Centrum gelagerte Krystallnadeln in immer

neuen Gruppen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln der Mutterlauge mit Thierkohle wurde das Product gereinigt.

Das reine Alkaloid Wrightin bildet eine voluminöse Masse von zarten, farblosen Krystallnadeln, welche bitter schmecken, wasserfrei krystallisiren, bei längerem Erwärmen auf 60—70° C. sich gelb färben und bei 122° C. (uncorr.) schmelzen. Mit Säuren bildet das Alkaloid Salze, welche, wie das chlorwasserstoffsaure, gut krystallisiren. In einer Retorte vorsichtig erhitzt, sublimirt es zum Theil unzersetzt. In Wasser ist es schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff. Die Analyse ergab:

1) für 0.2997 g	Substanz	CO_2 0.8851 g	entsprechend	C 80.54	pCt.
		H_2O 0.3091 g	»	H 11.46	»
2) für 0.2417 g	»	CO_2 0.7152 g	»	C 80.70	»
		H_2O 0.2480 g	»	H 11.40	»
3) für 0.5842 g	»	N 41.9 ccm	»	N 8.47	»
		bei 12° C. und 756 mm B.			
4) für 0.5397 g	»	N 38.8 ccm	entsprechend	N 8.49	pCt.

Das gut krystallisirende Platindoppelsalz ergab 26.42 pCt. Platin, wonach die Grösse des Wrightin-Moleküls 163.45 beträgt.

Diesen Analysen entspricht für das Wrightin, welchen ältesten Namen wir dem Conessin vorziehen, die Formel $C_{11}H_{18}N = 163.68$.

	Ber. für $(C_{11}H_{18}N.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
$C_{22}H_{38}N_2Cl_6$	541.58	= 73.60	— pCt.
Pt	194.30	= 26.40	26.42 »
	735.88	100.00.	

	Berechnet für $C_{11}H_{18}N$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{11}	131.67	= 80.444	80.54	80.70 pCt.
H_{18}	18.00	= 10.997	11.46	11.40 »
N	14.01	= 8.559	8.47	8.49 »
	163.68	100.000	100.47	100.59 pCt.

Das Wrightin ist somit das erste sauerstofffreie, feste, natürlich vorkommende Alkaloid.

Mit den meisten Gruppenreagentien giebt das Wrightin flockige, theils gefärbte, theils ungefärbte Niederschläge. Identitätsreactionen sind folgende:

1. Lässt man eine Spur des Alkaloids, in Chloroform gelöst, in einem Porzellanschälchen abdunsten, übergiesst den Rückstand mit 2—3 ccm Wasser und fügt concentrirte Schwefelsäure in schlankem

Strahle hinzu, so verbreitet sich vom Grunde des Schälchens aus eine goldgelbe Färbung durch die ganze Flüssigkeit, die nach 12stündigem Stehen in grün übergeht.

2. Reibt man 1 mg Alkaloid auf einem Uhrgläschen mit 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure an und lässt ca. 2 Stunden an der Luft stehen, so färbt sich die anfangs farblose Lösung gelbgrün und schliesslich hellviolett.

3. Setzt man die Anreibung des Wrightins mit Schwefelsäure 5 Minuten den Dämpfen siedenden Wassers auf dem Halse einer Kochflasche aus, so färbt sich die ganze Masse dunkelgrün, welche Färbung auf Zusatz von 2—3 Tropfen Wasser in dunkelblau übergeht.

4. Die farblose Anreibung des Wrightins mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpetersäure goldgelb und schliesslich orangegelb.

Durch Behandlung des Wrightins mit Jodsäure erhielt ich ein Oxydationsproduct, welches specifisch schwerer als Wrightin ist und aus derben, nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten, kleinen Krystallen besteht. Dieselben reagiren stark alkalisch, lösen sich leicht in Säuren, langsam in Alkohol, Chloroform und heissem Amylalkohol, sehr schwer in Wasser, Petroleumäther, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Das Oxydationsproduct färbt sich beim Anreiben mit conc. Schwefelsäure erst gelblich, dann rasch gelbgrün und schliesslich himbeerroth. Reibt man 1 mg auf einem Uhrgläschen mit 5 Tropfen conc. Schwefelsäure an und erwärmt mit untergelegtem weissen Papier auf einem Trockenschrank bei 90—100°, so färbt sich die Lösung erst gelblich, dann rasch gelbgrün und vom Rande her durchweg rosenroth. Bei längerem Erwärmen wird die Flüssigkeit dunkelviolett. Die Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur conc. Salpetersäure erst goldgelb, dann schmutzig gelb, endlich vom Rande her durchweg moosgrün.

Weitere Untersuchungen über Wrightin und sein Oxydationsproduct muss ich mir vorbehalten, da ich mit der Darstellung grösserer Mengen des Alkaloids beschäftigt bin.

Göttingen, Pharmacologisches Institut, im December 1885.

13. Adelbert Rössing: Ueber den *s*-Diphenylglycerinäther und einige seiner Derivate.

I. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Jannar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch eine Reihe von Untersuchungen beabsichtige ich die Frage zu lösen, ob man durch Einführung von Oxyalkylen in Ketone zu Substitutionsproducten gelangen könne, welche die Fähigkeit besitzen, bei Einwirkung von Ammoniak u. s. w. den Acetonaminen entsprechende Basen, jedoch von höherem Sauerstoffgehalt, zu bilden. Wenn derartige Producte in der That erhalten werden, so soll in zweiter Linie ermittelt werden, ob durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid ihre Sauerstoffatome ganz oder zum Theil gegen Halogene sich austauschen lassen und weiterhin die hier zu erwartenden gechlorten Amine einer inneren Condensation, voraussichtlich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu gechlorten Iminen, fähig sind.

Aus mehrfachen Gründen, deren eingehende Erörterung mich hier zu weit führen würde, erschien mir zunächst das *s*-Dichloraceton als das geeignetste Ausgangsmaterial. Durch Ersetzung der beiden Chloratome durch Phenolreste glaubte ich zu leicht fassbaren, wahrscheinlich krystallisirenden Verbindungen gelangen zu können, welche mir in Folge dieser ihrer Eigenschaft das Studium wesentlich erleichtern sollten. Als ich jedoch erkannte, das durch Oxydation des *s*-Dichlorhydrins grössere Mengen von *s*-Dichloraceton sich nur schwer beschaffen liessen, beschloss ich zu versuchen, ob nicht auf einem Umwege der beabsichtigte Zweck leichter erreicht werden könne. Die Ersetzung der Chloratome des *s*-Dichlorhydrins durch Phenoxylgruppen und eine nachfolgende Oxydation liessen vielleicht zu gleichen Resultaten gelangen, und dieser Weg erschien um so fruchtbringender, als in erster Linie eine Verbindung, der *s*-Diphenylglycerinäther, zu erwarten stand, welche bislang noch nicht beschrieben war, jedoch immerhin einiges Interesse beanspruchen durfte.

Die nachfolgenden Mittheilungen haben zunächst den Zweck, die Eigenschaften dieser Verbindung und einige ihrer wichtigsten Derivate näher zu beschreiben. Die weitere Ausführung der Arbeit nach der erstgenannten Richtung, wie auch das Studium der Einwirkung nitrirter und mehrwerthiger Phenole auf Mono- und Dichlorhydrin resp. Mono- und Dichloraceton möchte ich mir in ihrem ganzen Umfange vorbehalten.

s-Diphenylglycerinäther, $(C_6H_5OCH_2.)(CHOH)(CH_2OC_6H_5)$.

Wird das *s*-Dichlorhydrin, wie es am bequemsten durch Einwirkung von Halbchlorschwefel auf wasserfreies Glycerin erhalten wird (vom Siedep. 176—177°), mit der zur Ersetzung beider Chloratome nöthigen Menge (2 Mol.) Phenolkaliums zusammengebracht, so erfolgt unter lebhafter Reaction Abscheidung von Chlorkalium und Bildung von *s*-Diphenylglycerinäther. Es wurde in der Weise operirt, dass in 100 g auf dem Sandbade in einem Kolben zum Schmelzen erhitzten reinen Phenols 60 g festes Kaliumhydroxyd gelöst und zu der noch ziemlich heissen Masse durch einen aufgesetzten Kühler 70 g Dichlorhydrin in kleinen Antheilen zugesetzt wurden. Nach beendigter Reaction wurde ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, mit kaltem Wasser versetzt und mit Aether ausgezogen. Das nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende hellgelbe Oel wurde zur Befreiung von den letzten grösseren Mengen Wassers auf dem Wasserbade eine Zeit lang erwärmt und dann im Exsiccator über Schwefelsäure der Ruhe überlassen. Durch Umkrystallisiren der nach einigen Tagen krystallinisch erstarrten Masse aus starkem Alkohol wurden perlmutterglänzende Blättchen erhalten, welche bei 80—81° schmolzen, in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol, in kaltem schwerer löslich waren.

Bei Innehaltung der verlangten Gewichtsmengen und richtig geleiteter Operation ist die Ausbeute fast quantitativ. Die Elementaranalyse dieser Verbindung ergab die von der Formel verlangten Zahlen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{15}	180	73.77	73.73 pCt.
H_{16}	16	6.56	6.67 »
O_3	48	19.67	— »
	244	100.00.	

Die Beständigkeit dieser Verbindung ist eine grosse; vorsichtig erhitzt sublimirt sie zum grössten Theil unzersetzt; durch concentrirte Kalilauge wird sie nur schwer in ihre Componenten, Phenol und Glycerin, zerlegt. Die Natriumverbindung, $(C_6H_5OCH_2)_2CHONa$, erhält man durch Auflösen der äquivalenten Menge Natriums in einer Lösung des Aethers in wasserfreiem Benzol unter Erwärmung; nach erfolgter Lösung des Metalls wird das überschüssige Benzol verdunstet und der zähe, gelbliche Rückstand über Schwefelsäure gestellt; allmählich findet Erstarrung zu einer hier und da krystallinisch erscheinenden Masse statt.

Von der Reinheit dieser Verbindung überzeugte ich mich durch eine Natriumbestimmung, welche 8.56 pCt. Natrium statt der berechneten 8.64 pCt. ergab.

Acetyläther des *s*-Diphenylglycerinäthers, $(C_6H_5OCH_2.)(CHOCOCH_3)(CH_2OC_6H_5)$.

Wird Diphenylglycerinäther mit der äquivalenten Menge Acetylchlorids nach und nach versetzt, so tritt unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen lebhafte Reaction ein, wobei die Masse flüssig wird. Man erwärmt nach dem Zusatz des Acetylchlorids eine halbe Stunde am Steigrohr, giesst dann in Wasser, wäscht das am Boden befindliche Oel einige Male mit reinem Wasser, neutralisirt erforderlichen Falles mit Natriumcarbonat und zieht mit Aether aus. Nach Verdunstung desselben bleibt ein helles Oel, welches über Schwefelsäure gestellt nach einigen Tagen zu Krystallen erstarrt, welche aus mit wenig Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden können und bei 70—71° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und absolutem Alkohol. Durch Kalilauge ist diese wie die folgenden Verbindungen ziemlich leicht verseifbar.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_{17}	204	71.33	71.04 pCt.
H_{18}	18	6.29	6.46 »
O_4	64	22.38	— »
	286	100.00.	

Triacetylverbindung des *s*-Diphenylglycerinäthers, $C_{21}H_{22}O_6$.

Wird der *s*-Diphenylglycerinäther statt mit der äquivalenten mit der 4—5fachen Menge Acetylchlorids versetzt und das flüssig gewordene Gemisch längere Zeit, ca. $1^1/_2$—2 Stunden lang, am Steigrohr erhitzt, so resultirt, wenn ebenso verfahren wird wie beim Monoacetyläther angegeben, ein gelbes Oel, welches nicht mehr krystallisirt und auch nicht unzersetzt destillirt werden kann. Die Analyse dieser längere Zeit über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe gehaltene Verbindung ergab Zahlen, welche vermuthen liessen, dass drei Acetylgruppen die Stelle dreier Wasserstoffatome im Molekül des Diphenylglycerinäthers eingenommen hatten.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_{21}	252	68.10	67.84 pCt.
H_{22}	22	5.95	6.31 »
O_6	96	25.95	— »
	370	100.00.	

Benzoyläther des *s*-Diphenylglycerinäthers, $(C_6H_5OCH_2)(CHOCOC_6H_5)(CH_2OC_6H_5)$.

In ähnlicher Weise wie mit Acetylchlorid reagirt der Diphenylglycerinäther mit Benzoylchlorid, nur dass in diesem Falle ein Ueberschuss an letzterem erst bei längerem Erwärmen seine Einwirkung ausübt. Zur Darstellung des Benzoyläthers wurde ähnlich verfahren wie es bei der entsprechenden Acetylverbindung beschrieben ist. Das gewonnene helle Oel erstarrte bald zu grossen, scheinbar monoklinen, plattenförmig ausgebildeten Krystallen, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden konnten und bei 66—67° schmolzen. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem, absolutem Alkohol.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_{22}	234	75.86	75.67 pCt.
H_{20}	20	5.75	5.73 »
O_4	64	18.39	— »
	348	100.00.	

Tribenzoylverbindung des *s*-Diphenylglycerinäthers: $C_{36}H_{28}O_6$.

Weit schwerer als die Triacetylverbindung bildet sich die Tribenzoylverbindung des Diphenylglycerinäthers. Nur bei Anwendung von Benzoylchlorid in grossem Ueberschuss, etwa der 6—7fachen Menge, und bei 4—5stündigem Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit, Versetzen mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat, Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben erhält man ein helles dickes Oel, welches nicht erstarrt und auch nicht unzersetzt flüchtig ist, das jedoch, nach längerem Verweilen über Schwefelsäure, bei der Analyse Zahlen ergab, welche auf die obige Zusammensetzung hindeuten.

		Theorie	Versuch
C_{36}	432	77.69	77.44 pCt.
H_{28}	28	5.04	5.43 »
O_6	96	17.27	— »
	556	100.00.	

Ich nehme davon Abstand, die Constitution dieser dreifach acetylirten und benzoylirten Verbindungen klar zu stellen, da ein besonderes Interesse daran nicht vorliegen dürfte.

m-Disulfonsäure des *s*-Diphenylglycerinäthers: $(HSO_3C_6H_4OCH_2)(CHOH)(CH_2OC_6H_4SO_3H)$.

Der Diphenylglycerinäther löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit tiefrother Farbe zu einer Disulfonsäure.

Das Baryumsalz derselben erhält man, wenn man den Aether mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure so lange gelinde erwärmt, bis eine Probe der zähflüssigen Masse sich in Wasser klar löst, dann in Wasser giesst, mit Baryumcarbonat absättigt und das durch Thierkohle entfärbte Filtrat stark eindunstet. Eine Baryumbestimmung in der so erhaltenen krystallinischen, bei 110° getrockneten Masse, ergab 25.31 pCt. Baryum anstatt der verlangten 25.42 pCt.

Die freie Säure lässt sich in ziemlich concentrirter Lösung durch Zersetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure im richtigen Mengenverhältniss, vorsichtiges Eindunsten des Filtrats auf dem Wasserbade bis zur schwachen Verfärbung und Stehenlassen über Schwefelsäure als dickflüssige Masse erhalten, welche sich jedoch in concentrirtem Zustande bei Temperaturerhöhung leicht zersetzt. In der mit Ammoniak neutralisirten concentrirten Lösung erzeugen Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge, von denen der durch Silber erzeugte sehr bald unter Verfärbung Zersetzung erleidet; Kupfersulfat giebt grüne Färbung, nach längerer Zeit grünlich weissen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt rothbraune Färbung und nach einiger Zeit röthlich-weissen Niederschlag, Eisenchlorid rothviolette Färbung, nach längerer Zeit röthlich-gelben Niederschlag.

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind sehr leicht löslich. Lässt man concentrirte Lösungen derselben in flacher Schicht über Schwefelsäure stehen, so erhält man nach einigen Tagen dünne, wasserhelle Krystallblätter, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, welches sie bei 110° vollständig verlieren.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Kaliumsalzes, erhalten durch Zerlegung des Baryumsalzes mittelst einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kalium im richtigen Mengenverhältniss und Eindampfen des Filtrats, ergab die von der oben angegebenen Formel geforderten Zahlen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{15}	180	37.50	37.48	—	—	pCt.
H_{14}	14	2.92	2.94	—	—	»
O_9	114	30.00	—	—	—	»
S_2	64	13.33	—	13.56	—	»
K_2	78	16.25	—	—	16.40	»
	480	100.00.				

Die Constitution des Diphenylglycerinäthers, welcher gleichzeitig einen secundären Alkohol repräsentirt, liess von vornherein kaum einen Zweifel aufkommen, dass bei der Bildung der Disulfonsäure nur die beiden Phenylgruppen betheiligt waren; ebenso konnte bei Anwendung überschüssiger Schwefelsäure und in Anbetracht der Gleich-

werthigkeit der beiden Phenylgruppen der Eintritt der Sulfongruppen nur symmetrisch erfolgt sein. Wohl aber war die Stellung der eingetretenen Sulfongruppen im Kern unbestimmt. Ob hier eine reine Säure vorlag oder ein Gemisch von Isomeren, konnte ohne Weiteres nicht ermittelt werden, da die grosse Löslichkeit der Salze wie die Unmöglichkeit, zu leichter zu charakterisirenden Verbindungen, wie Aethern und Amiden, zu gelangen, eine Ermittelung nicht zuliessen. Dagegen gab das Verhalten des Kaliumsalzes gegen Kaliumhydroxyd die gewünschte Aufklärung. Als nämlich das Kaliumsalz mit höchst concentrirter Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 140—150° 10 bis 12 Stunden lang erhitzt wurde, trat eine Spaltung in Glycerin, Resorcin und schwefligsaures Kalium ein im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2O\,C_6H_4SO_3K \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2O\,C_6H_4SO_3K \end{array} + 2KOH + 2H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 2C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3 .$$

Der breiige Inhalt der Röhre wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether mehrmals ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine Krystallmasse, welche sich nach dem Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten gegen die bezüglichen Reagentien als Resorcin zu erkennen gab, dem nicht die geringste Spur Hydrochinon beigemengt war, ebensowenig wie Chinon, das immerhin aus diesem hätte entstehen können.

Die rückständige wässerige Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei ein starker Geruch nach Akroleïn auftrat, der an Intensität noch zunahm, als das Destillationsproduct zur Entfernung des grössten Theils des Wassers über gebranntem Kalk nochmals destillirt wurde. Im Rückstande der ersten Destillation konnte neben Chlorkalium und unzersetztem Salz schwefligsaures Kalium unschwer nachgewiesen werden.

Alle Versuche, welche zur Erlangung des Aethyläthers bislang angestellt wurden, ergaben ein negatives Resultat. Chlorwasserstoffgas hatte auf die Lösung der Säure in Alkohol keine Wirkung, da das vorhandene Wasser naturgemäss die Bildung des Aethyläthers vereitelte.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Salze der Disulfonsäure wurde immer nur die freie Säure neben Alkohol, unzersetztem Salz und Jodmetall erhalten, ein Umstand, der wahrscheinlich erscheinen lässt, dass die Aether, wenigstens bei erhöhter Temperatur, Existenzfähigkeit nicht besitzen.

14. W. Ramsay und S. Young: Ergeben die statische und die dynamische Methode der Dampfspannkraftsmessung verschiedene Resultate? Eine Entgegnung auf Hrn. Georg W. A. Kahlbaum's Antwort[1]).

(Eingegangen am 15. Januar.)

Hr. Kahlbaum hat versucht, unsere Einwürfe gegen seine Behauptung, dass die statische und die dynamische Methode der Dampfspannkraftsmessung verschiedene Resultate ergeben, zu widerlegen, indem er behauptet, 1) dass die Differenzen zwischen den von uns ermittelten Werthen für Essigsäure und denen von Landolt, von Wüllner und von Regnault erlangten, beträchtlich sind, und dass es daher unwahrscheinlich ist, dass verschiedene Methoden und verschiedene Präparate identische Resultate zu liefern im Stande sind; und 2) dass die von uns empfohlene Methode[2]) der Dampfspannungsmessung keineswegs den Kochpunkt misst, sondern nur die Dampfspannung, und noch hinzufügt, dass der Mangel an Uebereinstimmung zwischen unseren Resultaten und den seinigen als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansichten zu betrachten sei.

Zuerst wollen wir die Resultate unserer Experimente mit Essigsäure besprechen, und darnach auf seine andere Behauptung unsere Aufmerksamkeit lenken.

In unserer Mittheilung an die Royal Society[3]) geben wir 11 Reihen von Beobachtungen an, in denen wir neben der statischen auch unsere eigene Methode, welche eine wahre dynamische ist, anwenden und nicht nur eine sehr befriedigende (sogar fast genaue) Uebereinstimmung in den einzelnen Werthen jeder Methode für sich finden, sondern auch eine volle Uebereinstimmung in den Resultaten der zwei Methoden, unter sich verglichen. Wir geben auch an, wie es uns gelungen ist, Essigsäure in absoluter Reinheit zu erhalten; dieselbe war nämlich während einiger Jahre umkrystallisirt worden und die flüssigen Theile der Säure abgegossen, während die festen Theile zurückblieben. Es scheint uns unwahrscheinlich, dass die von andern Forschern benutzte Säure dieselbe Reinigung besessen habe, und die obenerwähnte Uebereinstimmung halten wir für den besten Beweis der Richtigkeit unserer Zahlen. Da aber diese Resultate zu gleicher Zeit einen schlagenden Beweis der Unrichtigkeit von Hrn. Kahlbaum's Behauptung liefern, werden wir später auf sie zurückkommen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3146.
[2]) Chem. Soc. Journ. 1885, 42.
[3]) Trans. Roy. Soc. 1884, II, 461.

Wir glauben noch immer, dass seine Resultate ohne Werth sind, und zwar aus folgenden Gründen: Die von uns empfohlene Methode, die Dampfspannungen zu messen, ist eine reine dynamische Methode. Die Moleküle der Flüssigkeit verlassen die Oberfläche der Baumwollenumhüllung des Thermometers und geben dabei der Flüssigkeit sowie auch dem Thermometer die wahre Verdampfungstemperatur. Es wird der Flüssigkeit Wärme zugeführt, und diese Wärme erzeugt eine solche Verdampfung, dass die Temperatur unmöglich über eine gewisse Grenze steigen kann. Dieses giebt Hr. Kahlbaum zu. Doch lässt sich vermuthen, dass in unserm Apparat wie bei jeder dynamischen Methode eine wirkliche Differenz zwischen dem Druck in der Nähe der erhitzten Flüssigkeit um das Thermometer herum und in dem Kühler existiren muss, denn warum sollten sonst die Moleküle die Flüssigkeit verlassen? Doch ist dies eine so winzige Differenz, dass dieselbe auf keine Weise zu beobachten ist. Dass die dynamische und die statische Methode ganz gleiche Resultate liefern, kann man am besten aus unseren Versuchen mit der Essigsäure ersehen, und wir halten es für rathsam, unsere Resultate mit dieser Substanz zu citiren.

(Siehe Tabellen auf Seite 71 und 72.)

In dieser Tafel haben wir die Drucke der festen Säure nicht angegeben, weil sie die Sache nicht berühren. Die in den Spalten I bis VIII inclusive angegebenen Spannungen sind durch unsere dynamische Methode ermittelt worden, während die in den Spalten IX bis XIII gegebenen Zahlen mittelst der statischen Methode bestimmt wurden. Werden sie graphisch dargestellt, so lässt sich sogleich ersehen, dass beide Methoden dieselben Resultate liefern.

Ferner: Die Spannungen von Anilin, Chlorbenzol und Brombenzol wurden nicht nur, wie Hr. Kahlbaum zu glauben scheint, mit der kochenden Flüssigkeit bestimmt, sondern auch durch die schon citirte Methode, wobei die Baumwollenumhüllung benutzt wurde; doch haben wir keine Verschiedenheit in den Resultaten bemerken können. Für die niedrigeren Temperaturen haben wir aber nur unsere eigene Methode gebraucht, weil bei niedrigeren Drucken das Stossen der kochenden Flüssigkeit zu gross ist, um die andere Methode zu ermöglichen. Hr. Kahlbaum hat daher nur gezeigt, dass seine Kochpunkte von Anilin, Chlorbenzol und Brombenzol nicht viel höher sind als die Temperaturen, die wir mit unserem Apparat gefunden haben. Ferner haben wir noch die Dämpfe dieser Flüssigkeiten selbst als Heizmittel für Barometerröhren gebraucht, in denen die nämlichen Flüssigkeiten erhitzt wurden, und dabei identische Resultate gewonnen; das heisst, die Temperatur des umhüllenden Dampfes der unter einem gewissen Drucke kochenden Flüssigkeit erzeugte in dem Rohre, worin

Serie I.		II.		III.		IV.		VI.		VII.		VIII.		IX.		X.		XI.		XII.	
T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.
83.9	236.3	—		—		—		—		—		—		—		—		—		—	
78.8	194.4	—		—		—		—		—		—		—		—		78.1	190.7	77.95	188.1
—		—		—		—		—		—		—		—		—		75.5	170.1	74.6	164.5
73.2	156.2	—		—		—		—		—		—		—		—		73.4	157.0	72.95	153.6
—		71.6	146.3	—		—		—		—		—		—		—		71.1	142.5	70.05	136.1
69.1	131.9	—		—		—		—		—		—		—		—		68.7	127.7	68.15	126.0
—		—		—		—		—		—		—		—		—		66.0	113.4	66.15	114.6
—		—		—		—		—		—		—		—		—		63.2	100.7	63.2	101.2
61.8	96.3	—		—		—		—		—		—		—		—		60.2	88.5	59.9	86.5
57.4	78.7	—		—		—		—		—		—		—		—		57.6	77.4	57.0	75.5
53.5	66.7	—		—		—		—		—		—		—		—		54.9	68.3	53.2	63.6
49.2	53.7	50.5	58.1	—		—		—		—		—		—		—		51.5	58.7	49.6	52.9
48.5	51.7	48.2	51.3	—		—		—		—		—		—		—		48.1	49.9	45.1	42.65
43.8	41.7	40.1	34.3	—		—		—		—		—		—		—		43.8	39.7	40.8	34.5
—		—		—		—		—		—		—		—		—		39.2	32.2	—	
36.1	28.3	36.9	28.9	—		—		—		—		—		—		—		35.6	26.45	37.4	29.2
—		—		—		—		—		—		—		—		—		34.4	24.25	34.3	25.25
32.7	22.9	—		—		—		—		—		—		—		—		33.2	23.2	—	

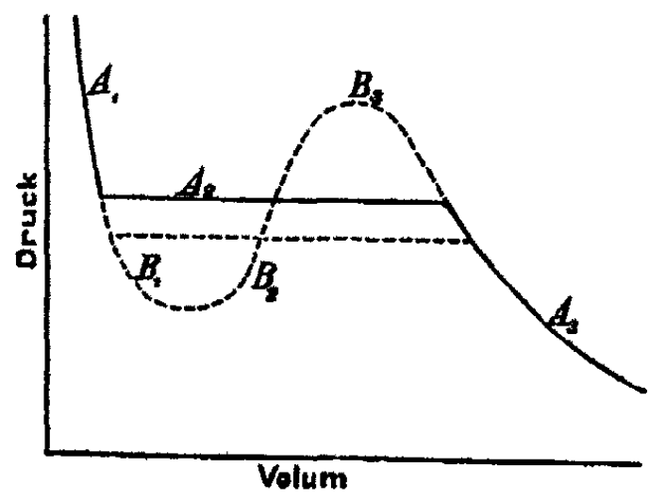
Serie I.		II.		III.		IV.		VI.		VII.		VIII.		IX.		X.		XI.		XII.	
T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.
—		31.3	21.8	—		—		—		—		—		—		—		31.0	20.45	30.95	20.25
27.2	16.8	27.3	17.45	—		—		—		—		25.6	15.95	—		—		29.15	18.55	28.3	17.7
—		—		23.4	14.5	—		—		—		22.05	13.05	—		—		24.5	14.6	25.9	15.05
22.4	12.9	21.4	12.65	23.0	14.35	20.1	12.0	—		20.9	12.45	21.68	12.85	—		—		21.2	12.7	—	
—		—		—		18.6	11.1	—		—		19.2	11.05	19.4	11.0	18.1	10.4	—		—	
16.6	8.7	16.75	10.45	—		—		—		—		17.0	9.75	—		16.85	9.6	—		—	
—		—		—		—		—		—		—		—		16.3	9.3	—		—	
—		—		—		—		—		—		—		—		15.9	9.3	—		—	
—		15.6	9.15	—		15.5	9.1	15.7	9.25	14.72	8.5	—		—		15.7	9.1	—		—	
—		14.2	8.3	14.2	8.3	—		—		14.39	8.45	14.9	8.55	—		—		—		14.95	8.5
—		—		—		13.7	8.1	—		—		—		13.2	8.0	—		—		—	
—		—		—		12.3	7.3	—		—		—		—		12.3	6.3	—		—	
—		—		—		10.7	6.75	—		10.6	6.5	—		10.7	5.95	—		—		—	
—		—		—		9.7	6.2	—		—		—		—		—		—		—	
—		—		—		8.58	5.95	8.54	5.95	—		—		—		—		—		—	
—		—		—		—		7.06	5.25	7.13	5.4	—		—		7.7	5.1	—		—	
—		—		—		—		6.3	5.0	—		—		5.4	4.5	—		—		—	
—		—		—		—		4.2	4.25	4.7	4.75	—		5.5	4.4	—		—		—	
—		—		—		—		—		2.72	4.0	—		1.7	3.4	—		—		—	

XIII.

die nämliche Flüssigkeit sich befand, den nämlichen Druck. Es wäre leicht möglich, viele Beispiele von dieser Art anzugeben, und wenn es nöthig wäre, könnten wir sie aufführen. Doch halten wir die oben citirten Resultate mit Essigsäure für einen genügenden Beweis.

Hrn. Kahlbaum's Resultate können wir nur zum Theil erklären. Er selbst giebt manche Umstände an, welche seine Temperaturen beeinflussen könnten. Würde Hr. Kahlbaum uns wohl erlauben, ihm zu empfehlen, einige seiner Versuche mit einem mit Baumwolle umhüllten Thermometer zu wiederholen? Wir zweifeln nicht, dass er in den meisten Fällen keine abnormen Resultate bekommen würde; doch würde er auch finden, dass, wenn er versucht, die Temperatur seines Thermometers unter die Temperatur des Zimmers durch den Dampf einer unter niedrigem Drucke siedenden Flüssigkeit zu reduciren, dann, solange die Flüssigkeit nicht die Baumwolle netzt, eine »mechanische Ueberhitzung« gewiss stattfinden wird, und er falsche Resultate erhalten wird.

Bekanntlich hat Andrews[1]) diagrammatisch die Beziehungen zwischen Volum, Druck und Temperatur der Kohlensäure dargestellt, und es ist auch möglich, mit Hülfe solcher Curven Hrn. Kahlbaum's Ansichten zum Theil zu repräsentiren. In folgendem Holzschnitt be-



deute A_1, A_2, A_3 eine Isotherme für irgend einen Körper, wo A_1 den Flüssigkeitszustand, A_2 die Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf und A_3 den Dampfzustand bezeichnen. Nun will dies sagen, dass bei einer nicht sehr hohen Temperatur das Volum der Flüssigkeit beinahe unabhängig vom Druck ist; doch wenn Dampf und Flüssigkeit mit einander in Berührung existiren, lässt sich das Volum ändern, während der Druck constant bleibt. Nun scheint es Hrn. Kahlbaum's Ansicht zu sein, dass bei diesem Drucke die entsprechende Temperatur eine höhere ist, oder, wie umgekehrt in dem Holzschnitte repräsentirt

---

[1]) Trans. Roy. Soc. 1869, II, 565.

wird, bei dieser Temperatur der entsprechende Druck ein niedriger ist, und die punktirte Linie mag diese Ansicht vorstellen.

Dies ist aber kein neuer Begriff, da es schon im Jahre 1871 von James Thomson vermuthet wurde, dass die Linie in der Wirklichkeit eine continuirliche Curve sei, und zwar ungefähr der Richtung B_1, B_2, B_3 folgen könnte. Nun aber lässt sich die Temperatur des Dampfes bei irgend einem gewissen Druck unter diesen Umständen nicht bestimmen, und zwar deshalb, weil dieselben so veränderlich sind. Wenn eine fast luftfreie Flüssigkeit mit grosser Sorgfalt in einem ganz reinen Gefäss erhitzt wird, so kann man einen Theil der Curve B_1 realisiren, doch bald fängt Stossen an und der Druck hebt sich sogleich, bis er mit der geraden Linie A_2 zusammenfällt. Der niedrigste Punkt der Curve $B_1 B_2$ sollte in der Wirklichkeit die Cohäsion der Flüssigkeit darstellen, doch ist dies nie experimentell erreicht worden und wird wahrscheinlich nie erreicht werden, denn Hr. Fitzgerald von Dublin hat in der letzten Zeit aus Clausius's Formel berechnet, dass beim Alkohol, dessen Verhalten gegen die Wärme wir genau untersucht haben, dieser Zustand einem Minusdruck von mehreren Tausenden Millimetern entspricht. Es kann also kaum bezweifelt werden, dass das, was Hr. Kahlbaum zum Theil gemessen hat, blos ein kurzer Theil der Linie B_1 ist, und dass die ziemliche Regelmässigkeit seiner Resultate darauf beruht, dass er seine Versuche unter ziemlich gleichen Bedingungen ausgeführt hat.

In dem »Philosophical Magazine« für Januar 1886 haben wir eine Beziehung zwischen den sogenannten Siedetemperaturen von Körpern beschrieben, und da die Siedepunkte von den meisten der Körper zum Theile durch die statische, zum Theile durch die dynamische Methode bestimmt werden sind, scheint es unzweifelhaft, dass keine wirkliche Differenz existiren kann. Es ist vielleicht möglich, dass Hr. Kahlbaum nur die Auszüge unserer Mittheilungen gesehen; wenn das der Fall ist, wird es uns viel Vergnügen machen, ihm Abdrücke derselben zuzuschicken.

15. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Bekanntlich wird beim Erhitzen von Pyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht nur Acetylpyrrol erhalten, sondern auch Pyrrylmethylketon,[1]) d. h. eine Verbindung, in welcher die Acetylgruppe ein Wasserstoffatom des Pyrrolkerns selbst vertritt. Man könnte annehmen, dass bei dieser Reaction sich zunächst nur Acetylpyrrol bilde, welches erst beim längeren Erhitzen in das isomere Pyrrylmethylketon übergehe. Ciamician und Magnaghi[2]) haben jedoch gezeigt, dass das Acetylpyrrol erst beim Erhitzen auf 250 bis 280° in die isomere Verbindung übergeht, und es ist daher nicht wahrscheinlich, dass die Imidgruppe des Pyrrols bei der Acetylirung des Kerns eine Rolle spielt.

Es erschien uns daher nicht unwahrscheinlich, durch gleiche Behandlung in ein tertiäres Amin, nämlich das Pyridin, die Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms einzuführen.

Wird Pyridin mit ungefähr dem dreifachen Volum Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr während 5 Stunden auf ca. 220—230° erhitzt, so lässt sich aus dem schwarzen, stark verharzten Reactionsproduct, nachdem unangegriffenes Pyridin und Essigsäureanhydrid entfernt sind, eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz isoliren, welche wir für das gesuchte Keton halten. Die Ausbeuten an diesem Körper sind jedoch so gering, dass wir diese Darstellung vorläufig unterbrachen und auf bequemere Weise, nämlich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin zu demselben Körper zu gelangen suchten. Die Einführung von Säureradicalen in den Benzolkern tertiärer, aromatischer Amine, wie sie von Michler, O. Fischer und O. Döbner ausgeführt worden ist, versprach uns günstigen Erfolg. Die Reaction verläuft jedoch nicht in dem erwarteten Sinne, so dass wir die Gewinnung des Ketons nach der zuerst angegebenen Methode von Neuem versuchen werden. In Folgendem wollen wir unsere Beobachtungen über die Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin kurz mittheilen. Pyridin und Chloracetyl wirken heftig auf einander ein, indem sie sich unter theilweiser Verharzung zu einer dunkel gefärbten, krystallinischen Masse vereinigen. Die Verbindung kann vollkommen farblos erhalten werden, wenn man die

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2348; XVII, 432 und XVII, 2944.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1828.

stark mit Aether verdünnten Substanzen mit einander mengt; es scheiden sich weisse Krystallnadeln ab, die abfiltrirt im Exsiccator unzersetzt aufbewahrt werden können. An der Luft ziehen sie jedoch alsbald Feuchtigkeit an, indem sie in Pyridin und Essigsäure zerfallen. Es entsteht also offenbar unter diesen Bedingungen nur ein Additionsproduct, das durch Wasser wieder zerlegt wird. Das Product lässt sich unzersetzt destilliren und siedet bei 214—219°. Auch durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf hohe Temperaturen wird das Product nicht verändert. Fügt man jedoch, ohne auf die starke Erhitzung, welche eintritt, Rücksicht zu nehmen, in kleinen Portionen so lange Chloracetyl hinzu, als noch Einwirkung zu bemerken ist, so erhält man eine zähe, fast schwarz gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeuten sind am besten, wenn man im kleinen Kolben nicht mehr als 10 g Pyridin nach und nach, aber schnell hintereinander mit ungefähr dem gleichen Volum Acetylchlorid versetzt.

Die entstandene Krystallmasse enthält zum grossen Theil das oben beschriebene Additionsproduct, löst sich aber in Wasser nicht vollkommen auf. Der Inhalt einer Reihe kleiner Kölbchen wird nunmehr mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, um das überschüssige Pyridin vollkommen zu binden (aus essigsaurer Lösung lässt sich Pyridin mit Aether ausschütteln) und mit Aether wiederholt ausgezogen. Der Aetherrückstand, welcher stark nach Essigsäure riecht, erstarrt krystallinisch, wenn man ihn einige Zeit in einer offenen Schale sich selbst überlässt. Wird die erstarrte Materie alsdann, mit wenig Wasser versetzt, der Destillation im Dampfstrom unterworfen, so erhält man eine noch etwas gelblich gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder auch durch Sublimation leicht gereinigt werden kann. Da ihre Löslichkeit auch in kaltem Wasser nicht unbedeutend ist, so müssen, um Verluste zu vermeiden, die Mutterlaugen stets mit Aether ausgezogen werden.

Die reine Substanz krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 108 bis 109° und siedet bei ca. 269°, sie ist eine Säure und enthält keinen Stickstoff.

Bei der Verbrennung lieferten 0.2501 g 0.5225 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser, d. i. in 100 Theilen:

Kohlenstoff	56.97 pCt.,
Wasserstoff	4.76 »

Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ schliessen lassen, nämlich berechnet:

Kohlenstoff	57.14 pCt.,
Wasserstoff	4.76 »

Es gelang unschwer, die erhaltene Säure mit der zuerst von Geuther, dann von Oppenheim dargestellten Dehydracetsäure zu indentificiren.

Wir haben einige Salze dargestellt und sie genau mit den Angaben Geuther's[1]) übereinstimmend gefunden. Die letzten Zweifel wurden durch Darstellung des Amides und des Anilides gehoben. Das erstere erhielten wir nach den Angaben von Oppenheim und Precht[2]) durch Abdampfen einer Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak. Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten und dann sublimirten Substanz liegt bei 207—208° (Oppenheim fand 208.5°).

Das Anilid wurde gleichfalls nach den Angaben von Oppenheim durch Erwärmen der Säure mit überschüssigem Anilin und Entfernen des letztern durch verdünnte Salzsäure dargestellt. Aus der schwach salzsauren Lösung mit Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 114—115° (Oppenheim 115°). Die Bildung der Dehydracetsäure aus Pyridin und Chloracetyl erschien uns um so interessanter, als bekanntlich der nahe Zusammenhang zwischen den ersten beiden Substanzen durch die Arbeiten Haitinger's[3]) und diejenigen Perkin's[4]) (junior) in jüngster Zeit nachgewiesen worden ist.

Leider haben wir uns überzeugen müssen, dass das Pyridin bei Bildung der Säure nicht mit in Reaction tritt, dass dasselbe wahrscheinlich nur Salzsäure entziehend wirkt und nach der Gleichung:

$$4\,C_2H_3OCl = C_8H_8O_4 + 4HCl$$

die Dehydracetsäure allein aus dem Acetylchlorid gebildet wird.

Allerdings ist es uns nicht gelungen, aus dem Acetylchlorid selbst weder durch Leiten seiner Dämpfe durch Glas- oder Eisenröhren bei verschiedenen Temperaturen, noch durch Erhitzen für sich allein im geschlossenen Rohr, noch durch Erhitzen mit Bleioxyd Dehydracetsäure zu gewinnen.

Träte bei Bildung der Säure das Pyridin mit in Reaction, so müsste der Stickstoff desselben in irgend einer Form im Reactionsproduct nachgewiesen werden können. Wir haben aber weder die Abspaltung von Stickstoff selbst, noch von Ammoniak oder einer anderen Stickstoffverbindung nachweisen können.

Endlich haben wir die Frage noch dadurch zu entscheiden versucht, dass wir an Stelle des Pyridins, Picolin zur Verwendung brachten. Träte das Pyridin mit in Reaction, so hätten wir wahrscheinlich eine homologe Dehydracetsäure gewinnen müssen. Picolin

---

[1]) Jenaische Zeitschrift II, 387.
[2]) Diese Berichte IX, 1100.
[3]) Diese Berichte XVIII, 452.
[4]) Diese Berichte XVIII, 682.

verhält sich dem Acetylchlorid gegenüber genau wie Pyridin, die erhaltene Säure war ebenfalls Dehydracetsäure.

Was die Ausbeuten anbelangt, so erhielten wir aus 100 g Pyridin, welches aus der sauren Flüssigkeit fast vollkommen wiedergewonnen wird, und der entsprechenden Menge Acetylchlorid, ungefähr 6 g reine Säure, so dass uns die Reaction als eine bequeme Darstellung der Dehydracetsäure erscheint.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Stud. Wernekinck, der uns bei Anstellung der besprochenen Versuche auf das Eifrigste unterstützt hat, unseren besten Dank auszusprechen.

16. K. Polstorff und P. Schirmer: Ueber Conessin.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Deutsche Missionare sandten vor etwa 7 — 8 Jahren die Rinde eines im tropischen Afrika wachsenden Baumes, welche dieselben mit Erfolg gegen Dysenterie angewandt hatten, nach Deutschland. Diese Rinde wurde von Wiggers für Cortex Conessi seu antidysentericus erklärt, und Wulfsberg stellte durch eine im hiesigen pharmakologischen Institute ausgeführte Untersuchung [1]) fest, dass dieselbe von der Holarrhena africana D. C. abstamme. Aus dieser Rinde stellte A. Faust und später auch A. Abich ein (nicht völlig reines) Alkaloïd dar, welches Hr. Prof. Marmé in Gemeinschaft mit A. Keidel [2]) physiologisch untersuchte, während eine chemische Untersuchung des Alkaloïds bislang nicht ausgeführt wurde. Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. A. Faust und des Hrn. Apotheker A. Abich verdanken wir einen grösseren Posten der Rinde, und wurde es uns dadurch ermöglicht, eine grössere Menge des Alkaloïds im reinen Zustande darzustellen und näher zu untersuchen.

Es erscheint uns zweifellos, dass dieses Alkaloïd identisch ist mit der von Haims 1858 aus der ostindischen Conessirinde, der Rinde

[1]) N. Wulfsberg: Holarrhena africana D. C. Dissertation, Göttingen 1880.

[2]) A. Keidel: Ueber die physiologische Wirkung des Conessins. Dissertation, Göttingen 1878.

von Wrightia antidysenterica R. Br. dargestellten Base, welche Haims 1858 in den Transactions of the medical and physical Society of Bombay n. S. Vol. IV, p. 28 zuerst erwähnt, dann 1865[1]) näher beschrieben hat. Auch das von Stenhouse 1864 aus den Samen von Wrightia antidysenterica dargestellte Wrightin[2]) dürfte, wie schon Haims (a. a. O.) annahm, mit dieser Base identisch sein und so möchten wir den von Haims eingeführten Namen Conessin für dieselbe beibehalten.

Die Rinde der Holarrhena africana enthält wenig mehr als $^1/_{10}$ pCt. Conessin, und ist die Darstellung des reinen Alkaloïds sehr mühsam, da bedeutende Mengen der Rinde verarbeitet werden müssen und das Alkaloïd ausserdem gewisse Verunreinigungen hartnäckig zurückhält. Eine ausführlichere Beschreibung des von uns eingeschlagenen Verfahrens wird später an anderer Stelle erfolgen, und können wir uns daher hier auf eine kurze Beschreibung der Darstellungsweise beschränken. Wir bemerken noch, dass wir bei der ersten Darstellung aus 15 kg der Rinde etwa 14 g des reinen Alkaloïds erhielten, während eine zweite Darstellung aus 23 kg reichlich 30 g ergab.

Darstellung des Conessins. Die Rinde wurde wiederholt mit salzsäurehaltendem Wasser unter Erwärmen ausgezogen, aus den durch starkes Verdampfen concentrirten Auszügen zunächst durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak färbende Substanzen, sowie Calcium- und Aluminiumverbindungen, die nur wenig Alkaloïd niederreissen, in bedeutender Menge ausgefällt und darauf durch starken Ueberschuss von Ammoniak das Alkaloïd abgeschieden. Dieses wurde so in weisslichen Flocken erhalten, die sich beim Schütteln der Flüssigkeit käsig zusammenballten. Das Alkaloïd wurde dann in essigsaurer Lösung mit Thierkohle behandelt, durch Ammoniak wieder abgeschieden und zur Krystallisation gebracht, indem die nicht zu concentrirte, heisse, alkoholische Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. Das in zarten Nadeln abgeschiedene Alkaloïd wurde in gleicher Weise aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, bis die Krystalle blendend weiss erschienen und constanten Schmelzpunkt zeigten.

Conessin, $C_{12}H_{20}N$. Schmp. 121.5°.

Das Conessin krystallisirt in zarten, seideglänzenden Nadeln, die strahlig gruppirt sind. Nach dem Trocknen bildet das Conessin eine lockere, blendend weisse Masse, die bei 121.5° (uncorr.) schmilzt. Im reinen Zustande ist es sehr krystallisationsfähig, während die Lösungen

---

[1]) Pharm. Journal and Transactions. London, (2) VI, 432.
[2]) Pharm. Journal and Transactions. London, (2) V, 493.

des rohen Alkaloïds dasselbe häufig als zähe Flüssigkeit ausscheiden und nur schwierig zur Krystallisation zu bringen sind.

Die freie Base ist in Wasser nur sehr wenig löslich, selbst nach anhaltendem Kochen mit Wasser nimmt letzteres nur schwach bitteren Geschmack an, während das Alkaloïd selbst einen lange anhaltenden, ausserordentlich bittern Geschmack besitzt. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. ist das Conessin sehr leicht löslich. Beim längeren Erhitzen an der Luft färbt es sich gelblich. Dasselbe ist mit den Wasserdämpfen kaum flüchtig. Nach längerem Erhitzen mit Wasser im Wasserdampfstrom zeigte das Destillat kaum bitteren Geschmack und wurde durch Jodkaliumjodidlösung nur ganz schwach getrübt, während die verdünnteste Lösung des salzsauren Salzes mit diesem Reagens noch starke braunrothe Fällung giebt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base ergab:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{12}H_{20}N$
C	80.79	80.74	—	80.89 pCt.
H	11.64	11.48	—	11.24 »
N	—	—	7.98	7.87 »

Es berechnet sich hieraus für das Conessin die Formel $C_{12}H_{20}N$, welche durch die bei der Analyse einer Reihe von Verbindungen desselben gefundenen Werthe bestätigt wurde.

Haims (a. a. O.) hatte aus der Analyse der Base und des Platindoppelsalzes die Formel $C_{25}H_{22}NO$ (O = 8) berechnet. Es erscheint uns zweifellos, dass Haims nicht völlig trockene Substanz zur Analyse verwendet hat. Die in äusserst zarten, leicht verfilzenden Nadeln krystallisirende Base hält hartnäckig Feuchtigkeit zurück und wird auch über Schwefelsäure nur langsam ausgetrocknet. So verlor eine Probe, welche etwa 14 Tage bei Sommertemperatur an der Luft gelegen hatte, noch 4.46 pCt. Wasser, eine andere, welche 4 Tage in einem stark geheizten Zimmer an der Luft gelegen hatte, 9.29 pCt. Wir glaubten deshalb anfangs, dass die freie Base Krystallwasser enthalte, was bei Alkaloïden bekanntlich nicht selten ist. So enthält auch die einzige ausser dem Conessin bislang mit Sicherheit bekannte feste, sauerstofffreie Pflanzenbase, das Aribin[1]) ($C_{23}H_{20}N_4 + 8H_2O$), 8 Moleküle Krystallwasser (ob die für das Curarin aufgestellte Formel $C_{18}H_{35}N$ richtig ist, erscheint uns nicht ganz sicher). Es zeigte sich aber, dass bei längerem Liegen der freien Base über Schwefelsäure das Wasser völlig fortging, ohne dass ein Zerfallen oder Trübewerden der Krystalle eintrat, was doch hätte erfolgen müssen, wenn das Wasser im gebundenen Zustande vorhanden war. Dass Haims nicht trockne

[1]) Rieth und Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 120, 247.

Substanz verwendete, scheint uns auch aus der Angabe desselben hervorzugehen, dass beim Erhitzen der Base auf 110° ein geringes Aufsprudeln (von Wasser- oder Alkoholdämpfen) beobachtet wurde. Diese Erscheinung trat auch bei dem von uns dargestellten Conessin stets auf, wenn das Alkaloïd nur an der Luft getrocknet war, und konnte selbst im Schmelzröhrchen deutlich erkannt werden, während die über Schwefelsäure oder bei erhöhter Temperatur getrocknete Substanz ruhig schmolz, ohne Gasblasen zu entbinden. Zieht man von der Haims'schen Formel $C_{25}H_{22}NO$ (O = 8) $^1/_2$ Molekül Wasser ab, so ergiebt sich die Formel $C_{12\frac{1}{2}}H_{21}N$ (O = 16), welche mit der von uns gefundenen nahezu übereinstimmt. Noch schlagender zeigt die Analyse des Platindoppelsalzes, dass Haims dasselbe Alkaloïd wie wir unter Händen gehabt hat. Haims fand 25.26 pCt. und 25.06 pCt. Platin, während die Formel $(C_{12}H_{20}N.HCl)_2.PtCl_4$ 25.36 pCt. Platin erfordert.

Salzsaures Conessin, $C_{12}H_{20}N.HCl + H_2O$.

Die Salze des Conessins mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind sehr leicht löslich und konnten nicht durch langsames Verdunstenlassen der Lösungen in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten werden. Wir erhielten indessen ein reines, salzsaures Salz, indem wir eine ätherische Lösung der Base mit etwas absolutem Alkohol versetzten und dann concentrirte Salzsäure zufügten, bis schwach saure Reaction vorhanden. Es schied sich hierbei das salzsaure Conessin in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus, die nach dem Trocknen über Aetzkalk luftbeständig waren.

	Gefunden	Ber. f. $C_{12}H_{20}N.HCl + H_2O$
H_2O	7.39	7.74 pCt.
	Gefunden	Ber. f. $C_{12}H_{20}N.HCl$
HCl	16.99	17.02 pCt.

Das Nitrat wurde in gleicher Weise dargestellt und ebenfalls in kleinen, luftbeständigen Nadeln erhalten. Das gleichartig dargestellte Sulfat zerfloss an der Luft. Das in Wasser schwer lösliche Pikrat scheidet sich als gelber, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man salzsaures Conessin und Kaliumpikrat in wässriger Lösung zusammenbringt. Beim Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhielten wir dasselbe in schönen, gelben Nadeln.

Conessin-Platinchlorid, $(C_{12}H_{20}N.HCl.)_2PtCl_4 + ^1/_2H_2O$.

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des salzsauren Conessins fällt das Platindoppelsalz als hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich,

löst sich aber ziemlich leicht in heisser, starker Salzsäure, besonders auf Zusatz von etwas Alkohol. Aus dieser Lösung schied es sich in zu dichten Gruppen verwachsenen, gelbrothen Nadeln aus.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{20}N.HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$
H_2O	1.04	1.16 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{20}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt	25.38	25.36 pCt.

Conessin-Goldchlorid, $2C_{12}H_{20}N.HCl.AuCl_3 + 3{}^1/_2H_2O$.

Das in Wasser fast unlösliche, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Golddoppelsalz wurde aus mässig concentrirtem Alkohol in kräftigen, fast 1 cm langen, goldgelben Nadeln erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $2C_{12}H_{20}N.HCl.AuCl_3 + 3{}^1/_2H_2O$
H_2O	5.86	5.74 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{20}N.HCl.AuCl_3$
Au	38.08	37.91 pCt.

Conessin-Quecksilberchlorid, $C_{12}H_{20}N.HCl.HgCl_2$.

Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, aus verdünntem Alkohol (ca. 50 pCt.) wurde es in schönen Nadeln erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{20}N.HCl.HgCl_2$
Hg	41.65	41.19 pCt.

Methylconessinjodid, $C_{12}H_{20}NCH_3J + 1{}^1/_2H_2O$.

Conessin wurde mit Methyljodid und etwas absolutem Alkohol in geschlossenen Röhren 1 Stunde auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten das krystallinisch abgeschiedene Methylconessinjodid gesammelt, mit absolutem Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Wir erhielten es so in schönen, schwach gelblich gefärbten, meist zu grösseren Gruppen verwachsenen Täfelchen, die in heissem Wasser sehr leicht, weniger leicht in kaltem Wasser löslich waren.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NCH_3J + 1{}^1/_2H_2O$
H_2O	7.61	7.78 pCt.

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{20}NCH_3J$
	I.	II.	III.	
J	39.72	39.98	39.86	39.69 pCt.

Aethylconessinjodid, $C_{12}H_{20}NC_2H_5J + {}^1/_2H_2O$.

Das in gleicher Weise wie die Methylverbindung dargestellte Aethylconessinjodid wurde in glänzenden Tafeln erhalten, die eine schwach gelbröthliche Färbung besassen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NC_2H_5J + {}^1/_2H_2O$
H_2O	2.58	2.62 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{20}NC_2H_5J$
J	38.14	38.02 pCt.

Amyljodid liess sich nicht an das Conessin anlagern.

Methylconessinhydroxyd.

Das Methylconessinjodid wird in wässriger Lösung durch Kaliumhydroxyd nicht zerlegt, während frisch gefälltes Silberoxyd dasselbe fast momentan in eine stark alkalische Hydroxylbase überführt. Das Conessin ist hierdurch als Nitrilbase charakterisirt.

Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt das sehr leicht lösliche Methylconessinhydroxyd als strahlig-krystallinische Masse zurück, es ist uns indessen nicht gelungen, dasselbe in einer für die Analyse geeigneten Form zu erhalten. Auch das von dem einen von uns früher in Gemeinschaft mit Broockmann angewandte Verfahren, nach welchem die Methyl- und Aethylhydroxyl-Verbindungen des Morphins sich leicht in prachtvollen Krystallen abscheiden liessen [1]), führte nicht zum Ziele.

Zwar schieden sich, als wir das auf dem Wasserbade eingetrocknete Methylconessinhydroxyd in absolutem Alkohol lösten, diese Lösung mit Aether versetzten, bis unter Abscheidung geringer Mengen einer öligen, dunklen Flüssigkeit die Lösung farblos erschien und nun zu der abgegossenen Lösung wieder Aether hinzufügten, farblose Krystalle ab. Es lag hier indessen nicht die freie Hydroxylbase vor, sondern es hatten sich unter Anziehung von Kohlensäure aus der Luft Carbonate gebildet.

Bei einer ersten Darstellung schieden sich langsam ziemlich derbe Krystalle aus, die den Eindruck einer einheitlichen Verbindung machten. Die Analyse zeigte jedoch, dass ein Gemisch von saurem und neutralem Carbonat vorlag. Es wurden bei der Analyse der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz erhalten: 1. C = 70.67 pCt., H = 10.99 pCt.; 2. C = 70.28 pCt., H = 10.76 pCt.; 3. C = 70.32 pCt., H = 10.70 pCt.; 4. N = 6.48 pCt. Für das saure Carbonat berechnen sich folgende Werthe: C = 66.14 pCt., H = 9.45 pCt., N = 5.5 pCt.; für das neutrale Carbonat: C = 72.65 pCt., H = 10.31 pCt., N = 6.27 pCt. Es war somit vorwiegend das neutrale Carbonat vorhanden.

Bei einer zweiten Darstellung schieden sich nach Zusatz des Aethers sehr bald lange, zarte Nadeln des neutralen Carbonats aus.

[1]) Diese Berichte XIII, 96.

Das Salz enthielt 4 Mol. Krystallwasser und war luftbeständig.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NCH_3O$ $C_{12}H_{20}NCH_3O$ > $CO + 4H_2O$
H_2O	13.74	13.89 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{20}NCH_3O$ $C_{12}H_{20}NCH_3O$ > CO
C	72.42	72.65 pCt.
H	10.66	10.31 »

Eine Stickstoffbestimmung wurde mit nicht entwässerter Substanz ausgeführt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NCH_3O$ $C_{12}H_{20}NCH_3O$ > $CO + 4H_2O$
N	5.66	5.40 pCt.

Zur weiteren Bestätigung, dass bei der letzten Darstellung wirklich das neutrale Carbonat der unveränderten Base erhalten war und nicht etwa beim Eintrocknen der Hydroxylbase eine Zersetzung stattgefunden, wurde der Rest des neutralen Carbonats durch Neutralisation mit Salzsäure in das Chlorid übergeführt, wobei starke Kohlensäureentwicklung auftrat. Die Lösung hinterliess beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure das Chlorid in blendend weissen, strahlig gruppirten Nadeln, welche $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthielten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{20}NCH_3Cl + 2^1/_2H_2O$
H_2O	16.67	16.45 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{20}NCH_3Cl$
Cl	15.04	15.53 pCt.

Beim Erhitzen im Luftbade auf etwa 150° spaltet sich das Methylconessinhydroxyd (bezw. das Carbonat desselben) in Methylalkohol und Conessin. Nach 2—3 stündigem Erhitzen wurde der Rückstand (3—4 g) in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Methyljodid im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Es war ausschliesslich Methylconessinjodid entstanden, denn die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Verbindung ergab: H_2O = 7.46 pCt. und 7.56 pCt. (berechnet 7.78 pCt.), Jod = 39.64 pCt. und 39.39 pCt. (berechnet 39.69 pCt.). Es musste demnach eine vollständige Spaltung der Hydroxylbase in Methylalkohol und Conessin erfolgt sein.

Später haben wir das Methylconessinhydroxyd in kleinen Portionen (3—4g) in trocknen Reagensröhrchen direct über einer kleinen Flamme erhitzt, bis die Masse völlig verflüssigt war und Gasentwicklung nicht mehr stattfand. Er wurde hierbei Geruch nach Methylalkohol nicht bemerkt, wohl aber trat Wasserabspaltung ein und gleichzeitig wurde Ammoniak in reichlichen Mengen ent-

wickelt. Die Rückstände wurden nach dem Erkalten mit Wasser erhitzt und Salzsäure bis zur neutralen Reaction zugefügt. Aus der nicht sehr concentrirten Lösung schied sich schon während der Filtration ein in Wasser sehr schwer lösliches, salzsaures Salz aus, das durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln erhalten wurde. In den ersten wässrigen Laugen blieb das leicht lösliche, salzsaure Salz einer zweiten Base zurück. Die letztere wurde, da das salzsaure Salz nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, mit Ammoniak ausgefällt und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Wir erhielten zarte Nadeln, welche bei 74° schmolzen.

Mit der näheren Untersuchung dieser beiden Spaltungsproducte sind wir noch beschäftigt und werden später über die Zusammensetzung derselben berichten.

Göttingen, den 13. Januar 1886.

Berichtigung:

Jahrg. XVIII, No. 18, S. 3356, Z. 9 v. u. lies: »Carbonylgruppe« statt »Kohlenoxydgruppe«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Januar 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 25. Januar 1886.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest darauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Adolf Lehmann, mag. pharm., Moskau;
Prof. Emanuel Reinisch, Carl Lepéz, k. k. Assistent, } Prag;
J. T. Leon, London;
Jakob Stern, A. Dietzel, O. Pauli, J. A. Leon, W. H. Dixon, F. Cjirmann, } Strassburg i./E.;
Louis Waibel, Basel;
Martin Kiliani, Willy Marckwald, } Berlin;
G. Grassi Cristaldi, Roma;
Hermann Müller, Karl Wehsarg, Tshacher, H. Oppenheimer, P. C. Freer, Eduard Brömme, Franz Eisele, Johann Lang, Karl Meyer, Gustav Pollitz, Conrad Scharf, Albert Kayser, Alexander Eibner, } München;

Johannes Weinberg,
Alfred Hasterlik,
Robert Moscheles,
Karl Schmid,
Leon Epell,
Heinrich Melchior, } München;
Salomon Schulhöfer,
Zygmund Baukiewicz,
Gustav Meister-Ernst,
Wilhelm Balach,
Adolf Blumke,
Rudolf Nemnich, Basel;
Carl Schleich, } Tübingen;
Hermann Alt, }
Arthur Warrington, Göttingen;
Pierre Journayre, St. Denis;
Oscar Pampel, Göttingen;
R. Habrich, Braunschweig;
Dr. Josef Messinger,
Eduard Lang, } Zürich;
Richard Koreff,
Dr. A. G. Palmer, Delaware Co., Pa.;
Dr. Max Seidl, Schönberg;
Julius Wladika, Wien;
C. S. Palmer,
W. H. Emerson,
R. N. Brackelt, } Baltimore, Md.;
C. W. Hayes,
Wilhelm Heraeus,
Leopold Spiegel, } Berlin;
Dr. von Lepel-Wieck, Wieck bei Gützkow;
stud. Roos,
Leon Drecki,
J. von Sutkowski, } Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

A. Recoura. Paris, rue de la Sarbonne 18 (durch A. Verneuil und G. André);

Leo Kannstad, Wien I. Börsegasse 1a (durch E. Spiegler und G. Schacherl);

Hemaiak Vahanian, Leipzig, Liebigstr. 18 (durch F. Just und E. Mennel);

Albert Steche, Maxstr. 4, Karl Wacherer, Glacisstr. 8, } Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus);
Thomas B. Osborn, Ph. D., Newstavew, Connecticut, U. S. A. (durch Wm. Mister und C. L. Jackson);
Carl Culmann, Ernst Holzmann, } Zürich, Univers.-Laboratorium (durch V. Merz und H. Abeljanz);
J. D. Kobus, Assist. a. d. Rijkslandbouwschool zu Wageningen, P. Kayser, Oberlehrer an der höh. Bürgerschule zu Appeldoorn } (durch A. Mayer und G. Reinders);
Paul Kuntz, Chemiker, Adr.: chem. Fabr. H. Trommsdorff, Erfurt (durch C. Wolff und R. Wollner);
Fr. Heusler, Bonn, Colmannstr. 15 (durch O. Wallach und H. Klinger);
Dr. Franz Hundeshagen, Jacob Hirsch, Heinrich Piel, Ernst Fritzmann, } Arcisstr. 1, Nic. B. Stylos, Luitpoldstr. 3, III, } München (durch W. Königs und H. v. Pechmann);
Hermann Woltereck, Leipzig, Liebigstr. 18 (durch F. Just und E. Beckmann);
Ferd. Müller, Carl Knobloch, Percy Sadler, } München, Arcisstr. 1 (durch Th. Curtius und W. H. Perkin jun.);
Gustav Pfeiffer, Assist. a. d. techn. Hochschule, G. Otten, Jahnstr. 6, Michael Koschnitzky, Kronenstr. 45, II, } Karlsruhe (durch K. Birnbaum und W. Kelbe);
August Hoffmann, Freiburg i./Br., Rheinstr. 32 (durch E. Baumann und F. Mylius);
A. Goske, Obere Neckarstrasse 11, B. Haber, Academiestr. 1, v. Traumann, Academiestrasse 2, } Heidelberg (durch A. Bernthsen und M. J. Lazarus);
Dr. Albert Krüger, Karlsruhe, chem. techn. Labor. d. techn. Hochschule (durch C. Engler und H. Kast);
Joseph Truhlàr, Zürich, Univ.-Labor. (durch V. Merz und H. Abeljanz);
Hermann Spohn, Pestalozzistr. 8, Fluntern-Zürich, Carl vom Bauer, Löwenstrasse 7, Zürich, } (durch A. Spiess und C. Ullmann);

W. H. Hobbs, John Hopkins University, Baltimore, Md., U. S. A. (durch J. Remsen und F. W. Morse);
John J. M. Gill, Ph. D., Berlin, Friedrichstr. 49[A.] III (durch S. Gabriel und A. Reissert);
John A. Miller, Buffalo (durch E. A. Wülfing und M. Freund).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. X, No. 3. Prag.
1833. Baumert, Georg. Analyse der Soolquelle von Sennewitz bei Halle.

Der Vorsitzende: C. Scheibler. Der Schriftführer: A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 24. Januar 1886.

Anwesend die Herren: H. Wichelhaus, A. Bannow, S. Gabriel, A. Geyger, G. Krämer, C. A. Martius, E. Salkowski, C. Scheibler, Eug. Sell, F. Tiemann.

1. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HHrn. H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

2. Zum Redacteur wird Hr. F. Tiemann wiedergewählt.

3. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. Dr. Fr. von Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 17. Mai 1885 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2250 ℳ pro 1886 bewilligt.

Auf Antrag des Redacteurs genehmigt der Vorstand, dass in Anerkennung der Dienste, welche Hr. Dr. von Dechend seit einer Reihe von Jahren der Gesellschaft geleistet hat, derselbe vom Jahrgang 1886 ab als stellvertretender Redacteur auf den den einzelnen Bänden der »Berichte« beigegebenen Titelblättern angeführt werde.

Es soll jedoch dadurch keinerlei Präzedenz für die Zukunft geschaffen werden.

4. Zum Ordner der Referate wird Hr. Dr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 ℳ pro 1886 bewilligt.

5. Pro 1886 werden für den Gehülfen der Redaction 1200 ℳ, für den Gehülfen des Schatzmeisters 1000 ℳ und für den Gehülfen des Secretariates 800 ℳ bewilligt.

6. Für Herstellung des Registers des Jahrganges 1885 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

7. Der Vorstand genehmigt die von der Redaction getroffene Anordnung, die Auflage der Berichte vom Jahre 1886 ab auf 3600 Exemplare zu erhöhen.

8. Auf Antrag der sub 1 im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 15. November 1885 angeführten Commission beschliesst der Vorstand, die Herstellung der Patentberichte dem Hülfsarbeiter im Kaiserlichen Patentamte Hrn. Lehmann zu übertragen und beauftragt die Redaction, mit demselben die erforderlichen weiteren Verabredungen zu treffen.

9. Hr. F. Tiemann berichtet, dass auf die vom Vorstande ausgeschriebene Concurrenz zur Einsendung geeigneter Vorschläge für die Herstellung eines Generalregisters über die Jahrgänge XI—XX der »Berichte«, welche durch das Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 18. Januar 1885 (diese Berichte XVIII, 107 sub F), sowie durch ein Circular der Redaction zur öffentlichen Kenntniss gebracht worden ist, bis zum 31. December 1885 nur eine einzige Arbeit bei dem Büreau der Gesellschaft eingegangen sei.

Der Vorstand beschliesst darauf, den Termin zur Einsendung der bezüglichen Probearbeiten u. s. f. bis zum 1. November 1886 zu verlängern, überweist die eingegangene Arbeit zur Vorprüfung zunächst der Publications-Commission und beauftragt dieselbe gleichzeitig, dem Vorstande Vorschläge zu machen, welche darauf abzielen, eine stärkere Betheiligung an der ausgeschriebenen Concurrenz zu veranlassen.

10. Auf Grund eines schriftlichen Berichtes, welchen die sub 2 im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 15. November 1885 angeführte Commission »zur Vorbereitung einer bei Gelegenheit der diesjährigen Naturforscher-Versammlung in Berlin zu veranstaltenden Ausstellung chemischer Präparate u. s. f.« dem Vorstande erstattet hat, wird eine aus den HHrn. A. Bannow, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, C. Scheibler, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission mit dem Rechte der Cooptation ernannt, welche mit der weiteren Vorbereitung der Ausstellung chemischer Präparate u. s. f. in dem von der früheren Commission angerathenen Umfange, sowie mit dem Verfolg aller auf die chemische Section der diesjährigen Naturforscher-Versammlung bezüglichen Angelegenheiten betraut wird.

11. Der Vorstand stellt dieser Commission 1000 Mark für die sub 10 angeführten Zwecke aus der Kasse der Deutschen chemischen Gesellschaft zur Verfügung.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Wichelhaus.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

17. Werner Kelbe: Ueber die Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus den aromatischen Sulfosäuren mittelst überhitzten Wasserdampfes.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es kann sein, dass der Gegenstand, über welchen ich berichten will, nicht Jedermann neu ist. Es ist aber auch möglich, dass nicht Alle, die er interessirt, davon unterrichtet sind, und der Wunsch, diesen zu nützen, mag mich entschuldigen, wenn ich über etwas theilweise schon bekanntes spreche.

Im Herbst 1883 theilte Henry E. Armstrong[1]) mit, dass man durch Einleiten von Dampf in eine Lösung der aromatischen Sulfosäuren in concentrirter Schwefelsäure die Kohlenwasserstoffe abspalten könne.

Später[2]) berichtete er darüber ausführlicher und zeigte, dass man diese Reaction benutzen könne zur Trennung von Kohlenwasserstoffen, da sie bei verschiedenen Sulfosäuren auch bei verschiedenen Temperaturen eintritt.

Kurz darauf berichtete auch K. E. Schulze[3]), dass er durch Behandeln der Toluol- und Xylolreinigungssäure mit Wasserdampf Thiotolen resp. Thioxen erhalten habe. Einige Monate darauf[4]) erhielt er auch das Thiophen nach dem gleichen Verfahren aus der Benzolreinigungssäure, und sagt am Schluss seiner Mittheilung, dass die Zersetzung der aromatischen Sulfosäuren mit Schwefelsäure und Wasserdampf nicht überall gleich leicht erfolge, theilweise anscheinend gar nicht. Kürzlich[5]) hat er diese Reaction angewandt bei der Untersuchung des Steinkohlentheeröls.

Angesichts dieser Angaben schien es mir angemessen zu sein, auch meine Erfahrungen in dieser Hinsicht zu veröffentlichen.

Schon seit geraumer Zeit beschäftige ich mich mit der Isolirung der aromatischen Kohlenwasserstoffe des Harzgeistes. Ich habe das, wie ich schon früher angab, so gemacht, dass ich die Sulfosäuren derselben und dann deren Salze darstellte und diese durch Umkrystalli-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2750, Anmerkung.
[2]) Chem Soc. 1884, I, 148—153, und diese Berichte XVII, Ref. 523.
[3]) Diese Berichte XVII, 2862.
[4]) Diese Berichte XVIII, 497; Journ. chim. soc. 45, 148.
[5]) Diese Berichte XVIII, 3032.

siren zu trennen suchte. Aus den reinen Salzen wurde der Kohlenwasserstoff nach der Caro'schen Methode wieder abgeschieden, indem in irgend einer Weise die Ammoniumsalze dargestellt und diese trocken destillirt wurden. Diese Methode leistete mir im Wesentlichen gute Dienste, bis ich sie auch anwenden wollte zur Zersetzung einer Bromtoluolsulfosäure — da versagte sie so gut wie ganz. Ich erhielt aus etwa 60 g bromtoluolsulfosaurem Ammonium kaum so viel Bromtoluol, dass ich eine Oxydation damit vornehmen konnte, an eine Siedepunktbestimmung war gar nicht zu denken.

Schon früher hatte ich auch die Armstrong'sche Methode benutzt, hatte das aber wieder aufgegeben, weil die Caro'sche für meine Zwecke geeigneter war. Ich versuchte nun mit Hülfe der ersteren die Bromtoluolsulfosäure zu spalten, fand aber, dass auch diese viel zu wünschen übrig lässt.

Sie wurde aber brauchbar, als ich sie so modificirte, dass ich nicht gewöhnlichen, etwa 100° warmen, sondern überhitzten Wasserdampf anwandte. Diese ziemlich wesentliche Modification hatte den Erfolg, dass ich nicht nur aus den Salzen aller aromatischen Sulfosäuren, die gerade in meinem Besitz waren, unter Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure die Kohlenwasserstoffe abspalten konnte, sondern dass dies sogar gelang, wenn der überhitzte Dampf auf trockene, schwefelsäurefreie Sulfosäuren einwirkte.

Demnach ist die Schwefelsäure zur Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus den Sulfosäuren nicht nöthig. Man braucht sie nur, um die Sulfosäuren aus ihren Salzen frei zu machen, man wendet dann allerdings zweckmässig nicht nur die berechnete Menge, sondern so viel Schwefelsäure an, dass das Salz mit derselben bei der Reactionstemperatur ein so flüssiges Gemenge bildet, dass der Dampf bequem hindurch kann. Auch ist es vortheilhaft, nicht ganz concentrirte Schwefelsäure, sondern ein Gemisch von 3 Volumen derselben mit 1 Volum Wasser anzuwenden. Die Zersetzung der Sulfosäuren geht dann allerdings nicht so rasch, aber es entsteht weniger schweflige Säure und die Ausbeuten werden grösser. Mehr Wasser zuzusetzen, ist nicht rathsam, weil die Abspaltung sonst zu lange dauert. Deshalb ist es auch gut, solche Salze, die viel Krystallwasser enthalten, vorher zu trocknen.

Handelt es sich um die Spaltung freier Sulfosäuren, dann ist die Schwefelsäure, wie gesagt, nicht nöthig, wenn dieselben trocken sind; ist das nicht der Fall, und will oder kann man sie nicht trocknen, so kann man sich dadurch helfen, dass man sie mit concentrirter Schwefelsäure mischt, dieselbe dient in diesem Falle dazu, den Wasserüberschuss zu binden.

Die Ausführung der Operation ist sehr einfach. Die Sulfosäuren oder deren Salze mit Schwefelsäure gemischt, befinden sich in einer

Retorte, deren Hals nach aufwärts gerichtet ist. Das Ende des Halses ist ausgezogen, abwärts gekrümmt und steckt in dem Kühler. Die Retorte (die ziemlich gross gewählt wird) befindet sich in einem Oelbade, dessen Temperatur mit einem Thermometer controlirt wird. Das Oel wird nach Bedürfniss auf 180—220° C. erhitzt und dann in die flüssig gewordene Masse der Wasserdampf eingeleitet, der, bevor er in die Retorte gelangt, ein kupfernes Rohr von den Dimensionen der Verbrennungsröhren, das in einem Verbrennungsofen zum Hellrothglühen erhitzt wird, passirt hat. An dem der Retorte zugewandten Ende desselben ist mit Hartloth oder mittelst eines Schraubengewindes ein dünneres Kupferrohr angesetzt, das bequem durch die Bohrung des den Retortentubus schliessenden Korkes geht.

Die Zersetzung der Sulfosäuren verläuft so glatt und rasch. In der Regel destillirt Wasser und Kohlenwasserstoff zu gleichen Theilen über.

So erhielt ich z. B. aus 150 g trockener Brompseudocumolsulfosäure ($C_6H.Br.[CH_3]_3.SO_2OH + 1^1/_2 H_2O$) bei 200—210° C. 86 g Brompseudocumol, d. h. 88.2 pCt. der berechneten Menge.

163 g brompseudocumolsulfosaures Kalium lieferten mit dem oben erwähnten Gemisch von Schwefelsäure und Wasser 90 g Brompseudocumol = 93 pCt. der berechneten Menge.

75 g *α-m*-isocymolsulfosaures Kalium lieferten 43 g *m*-Isocymol = 95 pCt. der berechneten Menge.

Auch zur Gewinnung von reinem *o*-Bromtoluol und reinem Bromxylol erwies sich die Methode sehr brauchbar.

Ich beabsichtige nicht, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, sondern überlasse Jedem, den die Methode interessirt, zu versuchen, ob sie für seine Zwecke brauchbar ist oder nicht.

Schliesslich möchte ich noch auf das Verhalten der mit Hülfe von überhitztem Wasserdampf aus ihren Sulfosäuren gewonnenen Bromderivate aufmerksam machen. Dieselben lassen sich nämlich anscheinend durch Kochen mit einem Gemisch von 1 Volum Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.265) und 3 Volumen Wasser bei gewöhnlichem Druck nicht oxydiren. Wenigstens habe ich das *o*-Bromtoluol und das Bromxylol fast zwei Wochen hindurch mit verdünnter Salpetersäure gekocht, ohne die geringste Menge von Brombenzoësäure resp. Bromtoluylsäure nachweisen zu können, während das nach gewöhnlicher Art dargestellte *o*-Bromtoluol sich leicht in o-Brombenzoësäure überführen lässt.

Eine Untersuchung über dieses Verhalten der Bromide möchte ich mir vorbehalten.

Karlsruhe, im Januar 1886.

18. C. A. Bischoff: β-Benzoylisobernsteinsäure.

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilung der HHrn. W. Kues und C. Paal, diese Berichte XVIII, 3323, veranlasst mich zunächst zu der Bemerkung, dass die von den genannten Herren beschriebene Synthese der β-Benzoylisobernsteinsäure auf demselben Wege schon vor drei Jahren von mir ausgeführt und in diesen Berichten Bd. XVI, pag. 1044 und 1045, mitgetheilt ist. Bei dieser Gelegenheit möge es mir vergönnt sein, darauf aufmerksam zu machen, dass der l. c. angegebene Schmelzpunkt 114° von mir nicht bei der β-Benzoylisobernsteinsäure, sondern bei der Benzoylpropionsäure beobachtet wurde. Die β-Benzoylisobernsteinsäure schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 180°. Ob ein Druck- oder Schreibfehler an der unrichtigen Angabe die Schuld trägt, vermag ich jetzt nicht mehr zu entscheiden. Im Uebrigen kann ich die Beobachtungen der HHrn. Kues und Paal als mit den meinigen übereinstimmend erklären.

Leipzig, Universitätslaboratorium, 16. Januar 1886.

19. Ludwig Sipöcz: Ueber die chemische Zusammensetzung einiger seltener Minerale aus Ungarn.

[Vorgelegt in der Sitzung der mathem.-naturwissenschaftlichen Classe der Königl. Ungarischen Akademie der Wissenschaften zu Budapest am 18. Mai 1885.]

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der Königl. Ungarischen Akademie der Wissenschaften zu Budapest hat im Jahre 1879 eine Aufforderung zur Uebernahme von wissenschaftlichen Untersuchungen erlassen, durch welche insbesondere die Kenntniss der heimathlichen Verhältnisse in naturwissenschaftlicher Richtung gefördert werden sollte. Auf Grund meiner diesbezüglichen Concurrenz wurde mir die Ehre zu Theil, mit der chemischen Untersuchung nachfolgender 14 Minerale von ungarischen Fundorten betraut zu werden:

Sylvanit von Offenbánya,
Krennerit von Nagyág,
Nagyágit von Nagyág,
Wolframit von Felsöbánya,
Wehrlit von Deutsch-Pilsen,

Nickelerz aus Urawitza,
Graues Nickelerz von Dobsina,
Rothnickel von Dobsina,
Semseyit von Felsöbánya,
Zinkblende von Kapnik,
Zinkblende von Nagyág,
Zinkblende von Rodna,
Zinkblende von Schemnitz,
Bournonit von Nagyág.

Sylvanit von Offenbánya.

Silberweisse, prismatische und säulige Krystalle.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 8.0733.

Die quantitative Analyse hat nach Weglassung des geringen Quarzgehaltes als procentische Zusammensetzung ergeben:

Silber	11.90 pCt.
Gold	25.87 »
Kupfer	0.10 »
Eisen	0.40 »
Tellur	62.45 »
	100.72 pCt.

Die gefundene procentische Zusammensetzung entspricht am nächsten dem Mischungsverhältnisse von: $5\,AgTe_2 + 6\,AuTe_2$.

	Berechnet	Gefunden
Silber	11.91	11.90 pCt.
Gold	25.95	25.87 »
Tellur	62.14	62.45 »

Krennerit von Nagyág.

Licht stahlgraue, stark geriefte, würflichte und prismatische Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 8.3533. —

Dieses seltene, in der Zusammensetzung bis jetzt unbekannte Mineral, hat nach Weglassung des geringen Quarzgehaltes folgende procentischen Werthe ergeben:

Silber	5.87 pCt.
Gold	34.77 »
Kupfer	0.34 »
Eisen	0.59 »
Tellur	58.60 »
Antimon	0.65 »
	100.82 pCt.

Diese procentische Zusammensetzung kommt folgendem Mischungsverhältniss am nächsten:

$$3\,AgTe_2 + 10\,AuTe_2 = Ag_3Au_{10}Te_{26}.$$

	Berechnet	Gefunden
Silber	5.77	5.87 pCt.
Gold	34.93	34.77 »
Tellur	59.30	58.60 »

Nagyágit von Nagyág.

Bleigraue, rectanguläre, tafelförmige Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 7.4613.

Die quantitative Analyse hat nach Weglassung des geringen Quarzgehaltes als procentische Zusammensetzung ergeben:

Blei	56.81 pCt.
Gold	7.51 »
Eisen	0.41 »
Schwefel	10.76 »
Tellur	17.72 »
Antimon	7.39 »
	100.60 pCt.

Aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung berechnet sich die Formel:

$$Pb_{28}Au_4Te_{14}Sb_6S_{34},$$

welche man auflösen kann in

$$28\,PbS + 2\,Au_2Te + 3\,Sb_2Te_3 + 3\,TeS_2$$

oder

$$10\,Au(Sb)S_2 + 14\,PbTe + 14\,PbS.$$

	Berechnet	Gefunden
Blei	56.94	56.81 pCt.
Gold	7.70	7.51 »
Tellur	17.60	17.72 »
Antimon	7.07	7.39 »
Schwefel	10.69	10.76 »

Wolframit von Felsöbánya.

Schwarze, prismatische und tafelartige Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 7.4581.

Die quantitative Analyse hat als procentische Zusammensetzung ergeben:

Wolframsäure	76.14 pCt.
Eisenoxydul	15.67 »
Manganoxydul	8.34 »
	100.15 pCt.,

woraus sich die Formel:

$$W O_4 Mn + 2 W O_4 Fe'' = W_3 O_{12} Mn Fe''_2$$

berechnet.

	Berechnet	Gefunden
Wolframsäure	76.40	76.14 pCt.
Eisenoxydul	15.80	15.67 »
Manganoxydul	7.80	8.34 »

Wehrlit von Deutsch-Pilsen.

Graue, blättrige Massen.

Das für die chemische Untersuchung nothwendige Material dieses seltenen, bis jetzt nur unvollständig untersuchten Minerales verdanke ich den HH. Königl. Rath Prof. Dr. Szabó, Vorstand des mineralogischen Institutes der Königl. Universität zu Budapest und Hofrath Dr. Ferdinand von Hochstetter, Intendanten der Kaiserl. naturhistorischen Hofmuseen in Wien.

Das Material aus dem mineralogischen Institute der Königl. Universität zu Budapest war von ausgezeichneter Reinheit, wesshalb an demselben die nachfolgenden physikalischen Eigenschaften ermittelt wurden. Die Spaltbarkeit ist ausgezeichnet, und die grossen, dünnen Platten sind elastisch biegsam. Farbe zinnweis bis stahlgrau, der Glanz ausgezeichnet metallisch. Die Bestimmung des Härtegrades ergab, dass sowohl Gyps als auch Steinsalz durch die Kanten des Wehrlit geritzt werden, und dass die Spaltungsfläche einerseits durch Kalkspath anderseits schon durch Steinsalz geritzt wird. Demnach ist die Härte von Wehrlit an den Spaltflächen etwas unter 2, an den Kanten etwas über 2.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, sowie zu den quantitativen Bestimmungen wurden vom Materiale aus Budapest nur vollkommen ausgesuchte und von der dünnen Kruste sorgfältig befreite Platten verwendet, während bei dem geringen Materiale aus dem K. K. Hofmineraliencabinet in Wien die Entfernung der dünnen Kruste allzu grossen Verlust verursacht hätte.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde mittelst Pyknometers nur mit dem Materiale aus Budapest ausgeführt, und ergab bei 3 Bestimmungen im Mittel: 8.368.

Die quantitativen Analysen haben nach Weglassung des geringen Eisengehaltes folgende procentischen Werthe ergeben:

	A Mineralog. Institut der K. Univers. zu Budapest.	B K. K. Hofmineraliencabinet in Wien.
Silber	4.37	0.48 pCt.
Wismuth	59.47	70.02 »
Tellur	35.47	28.52 »
Schwefel	—	1.33 »
	99.31	100.35 pCt.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES · ORSAY

Diese analytischen Ergebnisse zeigen, dass die von mir untersuchten 2 Sorten Wehrlit aus Deutsch-Pilsen in Ungarn von einander wesentlich abweichen, dem gemäss kann mit voller Sicherheit behauptet werden, dass der Wehrlit in dem mineralogischen Institute der Köngl. Universität zu Budapest und der Wehrlit im Kaiserl. Hofmineraliencabinet in Wien zwei verschiedene Minerale sind.

A. Wehrlit der Königl. Universitäts-Sammlung zu Budapest.

Die erhaltene procentische Zusammensetzung entspricht am nächsten der Formel:

$$Ag\ Bi_7\ Te_7.$$

	Berechnet	Gefunden
Silber	4.39	4.37 pCt.
Wismuth	59.19	59.47 »
Tellur	36.42	35.47 »

B. Wehrlit des K. K. Hofmineraliencabinets in Wien.

Aus der erhaltenen procentischen Zusammensetzung berechnet sich mit Weglassung des kleinen Silbergehaltes als kleinste Formel:

$$Bi_8\ Te_5\ S.$$

	Berechnet	Gefunden
Wismuth	71.23	70.02 pCt.
Tellur	27.40	28.52 »
Schwefel	1.37	1.33 »

Wenn man das Silber als Schwefelsilber und den Rest des Schwefels als Schwefelwismuth berechnet und diese Verbindungen ausscheidet, so entspricht der verbleibende Rest folgender procentischen Zusammensetzung:

Wismuth	69.39 pCt.
Tellur	30.61 »

woraus sich die Formel:

$$Bi_3 Te_2$$

berechnet.

	Berechnet	Gefunden
Wismuth	70.91	69.39 pCt.
Tellur	29.09	30.61 »

Nickelerz aus Orawitza.

Kleine, graue Krystallfragmente. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 6.1977.

Die quantitative Analyse ergab folgende procentischen Werthe:

In Salpetersäure unlöslicher Rückstand	Quarz	0.49 pCt.	3.32 pCt.
	Silber	0.18 »	
	Gold	2.66 »	
Schwefel			17.60 »
Arsen			42.88 »
Wismuth			0.11 »
Eisen			0.96 »
Nickel			28.24 »
Kobalt			6.53 »
			99.64 pCt.

Nach Weglassung des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes (Quarz, Gold und Silber) erhält man folgende procentische Zusammensetzung:

Schwefel	18.20 pCt.
Arsen	44.35 »
Wismuth	0.11 »
Eisen	0.99 »
Nickel	29.22 »
Kobalt	6.75 »
	99.62 pCt.

Gersdorffit oder Arseniknickelglanz hat als einfachste Formel:

$$Ni\,As\,S.$$

In dem untersuchten Nickelerz aus Orawitza ist aber ein Theil des Nickels durch Kobalt vertreten, und die gefundenen procentischen Werthe entsprechen am besten folgendem Mischungsverhältniss:

$$3(Co\,As\,S) + 13(Ni\,As\,S) = Co_3 Ni_{13} As_{16} S_{16}.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	6.66	6.75 pCt.
Nickel	28.88	29.22 »
Arsen	45.18	44.35 »
Schwefel	19.28	18.20 »

Graues Nickelerz von Dobsina.

Krystallinische Massen von schwärzlich grauer Farbe mit hexaedrischer Spaltbarkeit. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 6.514.

Die quantitative Analyse hat folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

Schwefel	10.93 pCt.
Arsen	56.83 »
Eisen	1.75 »
Kobalt	2.14 »
Nickel	29.54 »
	101.19 pCt.

Wird das Eisen vernachlässigt und vom Arsen die für $FeAs_2$ entsprechenden Aequivalente in Abzug gebracht, so resultiren die Verhältnisszahlen:

Schwefel	Arsen	Nickel (Kobalt)
1	2	1.48
2	4	3 ,

welche als Mischungsverhältniss:

$$NiS_2 + 2NiAs_2$$

beziehungsweise als einfachste Formel:

$$S_2Ni_3As_4$$

ergeben.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	11.83	10.93 pCt.
Nickel	32.72	31.68 { 29.54 pCt. Nickel 2.14 » Kobalt
Arsen	55.45	56.83 pCt.

Rothnickel von Dobsina.

Derbe Erzmassen von lichtkupferrother Farbe. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 7.5127.

Die quantitative Analyse hat als procentische Zusammensetzung ergeben:

Schwefel	2.30 pCt.
Wismuth	0.10 »
Eisen	0.17 »
Antimon	2.03 »
Arsen	53.33 »
Nickel	42.65 »
	100.58 pCt.,

woraus sich als kleinste Formel:

$$Ni\,As$$

berechnet.

	Berechnet	Gefunden	
Schwefel	—	2.30 pCt.	
Antimon	—	2.03	55.36 pCt.
Arsen	55.97	53.33	
Nickel	44.03	42.65 pCt.	

Semseyit von Felsöbánya.

Kleine, graue, tafelartige Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab: 5.9518.

Dieses neue, in seiner procentischen Zusammensetzung bis jetzt unbekannte Mineral hat bei der quantitativen Analyse folgende Werthe ergeben:

Schwefel	19.42 pCt.
Antimon	26.90 »
Blei	53.16 »
Eisen	0.10 »
	99.58 pCt.,

welche als Mischungsverhältniss:

$$7\,PbS + 3\,Sb_2S_3 = Pb_7Sb_6S_{16}$$

ergeben.

	Berechnet	Gefunden
Blei	54.05	53.16 pCt.
Antimon	26.85	26.90 »
Schwefel	19.10	19.42 »

Die Zinkblenden von Kapnik, Nagyág, Rodna und Schemnitz.

I. Zinkblende von Kapnik.

Gelbbraune, durchscheinende Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 4.0980.

Die quantitative Analyse hat als procentische Zusammensetzung ergeben:

Schwefel	32.98 pCt.
Blei	0.05 »
Kupfer	0.06 »
Antimon	0.04 »
Arsen	Spuren
Mangan	0.37 pCt.
Eisen	0.57 »
Kadmium	1.05 »
Zink	64.92 »
	100.04 pCt.

Als einfachste Formel ist

$$Zn\,S$$

anzunehmen, wobei eine geringe Menge von Zink durch die isomorphen Metalle Kadmium, Mangan und Eisen vertreten ist.

	Berechnet	Gefunden	
Zink	67.01	66.91	0.37 pCt. Mangan 0.57 » Eisen 1.05 » Kadmium 64.92 » Zink
Schwefel	32.99	32.98 pCt.	

II. Zinkblende von Nagyág.

Bräunlichrothe, durchscheinende Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 4.0635.

Die quantitative Analyse hat nach Abzug des geringen Quarzgehaltes als procentische Zusammensetzung ergeben:

Blei	0.06 pCt.
Kupfer	Spuren
Antimon	0.08 pCt.
Arsen	Spuren
Mangan	1.56 pCt.
Eisen	1.37 »
Kadmium	0.14 »
Zink	63.76 »
Schwefel	33.47 »
	100.44 pCt.

Für die Zinkblende von Nagyág kann ebenfalls als einfachste Formel

$$Zn\,S$$

angenommen werden, wobei wieder geringe Mengen von Zink durch die isomorphen Metalle Kadmium, Mangan und Eisen vertreten sind.

	Berechnet	Gefunden	
Zink	67.01	66.83	1.56 pCt. Mangan 1.37 » Eisen 0.14 » Kadmium 63.76 » Zink
Schwefel	32.99	33.47 pCt.	

III. Zinkblende von Rodna.

Schwarze, scharf ausgebildete Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel 4.0016.

Die quantitative Analyse hat als procentische Zusammensetzung ergeben:

Mangan	0.37 pCt.
Eisen	12.19 »
Kadmium	1.51 »
Zink	52.10 »
Schwefel	33.49 »
	99.66 pCt.

Unter Annahme, dass Eisen und Zink durch die isomorphen Metalle Mangan und Kadmium vertreten sind, erhält man für die Blende von Rodna als Formel:

$$FeS + 4ZnS = FeZn_4S_5.$$

	Berechnet	Gefunden	
Eisen	11.77	12.58	0.37 pCt. Mangan 12.19 » Eisen
Zink	54.62	53.61	1.51 » Kadmium 52.10 » Zink
Schwefel	33.61	33.49 pCt.	

IV. Zinkblende von Schemnitz.

Gelbe, durchsichtige, stark glänzende Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 4.109.

Die quantitative Analyse hat als procentische Zusammensetzung ergeben:

Eisen	0.47 pCt.
Kadmium	1.52 »
Zink	65.24 »
Schwefel	32.79 »
	100.02 pCt.

Als einfachste Formel ist wieder

$$ZnS$$

anzunehmen, wobei kleine Mengen von Zink durch die isomorphen Metalle Kadmium und Eisen vertreten sind.

	Berechnet	Gefunden
Zink	67.01	67.23 { 0.47 pCt. Eisen, 1.52 » Kadmium, 65.24 » Zink
Schwefel	32.99	32.79 pCt.

Bournonit von Nagyág.

Graue, 2—3 mm grosse, glänzende Krystalle. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab im Mittel: 5.7659.

Die quantitative Analyse hat als procentische Zusammensetzung ergeben:

Blei	43.85 pCt.
Kupfer	12.87 »
Eisen	0.51 »
Mangan	0.26 »
Zink	0.20 »
Antimon	18.42 »
Arsen	3.18 »
Schwefel	20.22 »
	99.51 pCt.

Nach den erhaltenen Verhältnisszahlen wäre als kleinste Formel das Mischungsverhältniss von

$$2PbS + Cu_2S + Sb_2S_3 = Pb_2Cu_2Sb(As)_2S_6$$

anzunehmen, hingegen entspricht die gefundene procentische Zusammensetzung am nächsten dem Mischungsverhältniss von

$$18Sb_2Pb_2Cu_2S_6 + 5As_2Pb_2Cu_2S_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Blei	43.43	43.85 pCt.
Kupfer	13.30	12.87 »
Antimon	19.71	18.42 »
Arsen	3.42	3.18 »
Schwefel	20.14	20.22 »

Karlsbad, im Januar 1886.

20. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Condensationsproducte des Pyrrols mit Alloxan.

(Eingegangen am 23. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Silber[1]), fast gleichzeitig mit Victor Meyer[2]), einen blauen Körper beschrieben, welcher bei der Einwirkung von Isatin auf Pyrrol entsteht. Die auf diesem Wege erhaltene Substanz konnte aber, da sie kaum in krystallisirten Zustand zu bringen ist, nicht rein genug dargestellt werden, um ihre Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen. Wir haben diese Untersuchung nun wieder aufgenommen mit der Absicht, zunächst die Einwirkung anderer Substanzen, welche mehrere Carbonylgruppen enthalten, wie z. B. Alloxan, Glyoxal, Glyoxylsäure, Phenanthrenchinon etc., auf das Pyrrol zu studiren, da dieselben, wie Victor Meyer[3]) angedeutet hat, alle mit Pyrrol gefärbte Condensationsproducte liefern.

Die gegenwärtige Mittheilung enthält vorläufig nur eine kurze Beschreibung der Resultate, die wir bei der Behandlung des Pyrrols mit einer wässerigen Alloxanlösung erhalten haben. Versetzt man eine Alloxanlösung mit einigen Tropfen Pyrrol, so löst sich das letztere in der wässerigen Flüssigkeit und nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, färbt sich die Lösung zunächst grün, dann dunkel blauviolet, während sich eine in seidenglänzenden Blättchen krystallisirte Substanz ausscheidet, welche die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Ausser der von V. Meyer beobachteten Bildung eines Farbstoffes entsteht somit bei dieser Reaction gleichzeitig auch ein krystallinischer Körper, welcher im Zustande vollkommener Reinheit farblos ist.

Wir haben die Bildung der färbenden Substanz vorläufig möglichst zu vermeiden gesucht und haben dieses Ziel beinahe errreicht durch Anwendung sehr verdünnter Alloxanlösungen.

Behandelt man eine Lösung von 11 g Alloxan in ca. 300 ccm lauwarmen Wassers mit 5 g Pyrrol (gleiche Moleküle), so erhält man eine leicht gefärbte Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit beim Abkühlen eine perlgrau gefärbte, krystallinische Substanz abscheidet. Die so erhaltene neue Verbindung ist in Aether, Benzol, Petroleumäther und kaltem Wasser fast unlöslich, während sie von kochendem nur unter starker Blaufärbung aufgenommen wird. Sie löst sich ziemlich schwer in siedendem Alkohol und scheidet sich aus der erkalteten Lösung nur sehr langsam, bei freiwilliger Verdunstung in kleinen,

---

[1]) Diese Berichte XVII, 142.
[2]) Diese Berichte XVI, 2974 und V. Meyer und O. Stadler XVII, 1034.
[3]) Diese Berichte XVI, 2975.

kaum gefärbten, krystallinischen Körnern ab. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt eine aufgeblähte Kohle.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab für dieselbe die Formel: »$C_8H_7N_3O_4$«,

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7N_3O_4$
C	46.18	45.93 pCt.
H	3.87	3.35 »
N	20.50	20.09 » ,

welche die Summe eines Moleküls Pyrrol und eines Moleküls Alloxan darstellt.

Wir enthalten uns vorläufig, irgend eine Ansicht über die Constitution des erhaltenen Condensationsproductes zu äussern, möchten aber schon jetzt einige Worte über das Verhalten desselben gegen Aetzkali hinzufügen, weil wir nicht zweifeln, dass darin der Schlüssel gegeben ist, welcher die Lösung der Frage vermitteln wird. Versetzt man den neuen Körper mit starker Kalilauge, so findet Lösung neben Entwicklung von Ammoniak statt, die erheblich beim Kochen der Flüssigkeit wächst. Letztere nimmt dabei eine gelbbraune Färbung an und enthält nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine sauerreagirende, durch Aether ausziehbare, krystallinische Substanz. Die so erhaltene Verbindung ist sehr leicht zersetzlich und verwandelt sich leicht in rothbraune, amorphe Körper.

Wir hoffen in kurzer Frist über die hier angedeuteten Reactionen und die dabei entstehenden Verbindungen der Gesellschaft Näheres mittheilen zu können.

Rom, Istituto chimico, 17. Januar 1886.

21. H. Wichelhaus: Ueber die Basen des Methylvioletts und des Fuchsins.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Vor einiger Zeit wurde nachgewiesen[1]), dass das aus reinem Dimethylanilin dargestellte Methylviolett ein Gemenge sei, in welchem unter anderen Basen auch diejenige enthalten ist, welche zuerst durch Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin in reinerem Zustande dargestellt wurde und durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Die vollständige Trennung der Basen des Gemenges ist mühsam:

[1]) Diese Berichte XVI, 2006.

beim Auskochen mit Petroleumäther fanden sich immer wieder Spuren von krystallisirbaren Basen, nachdem die Hauptmenge derselben längst entfernt war, so dass diese Operation unter Einschaltung geeigneter Umarbeitungen durch Lösen und Fällen 120 Tage lang fortgesetzt werden musste.

Nach dieser Zerlegung ergab sich ein ungefähr gleiches Mengenverhältniss der beiden Bestandtheile, jedoch immerhin ein Ueberwiegen der unkrystallinischen, in Petroleumäther unlöslichen Base.

Dieser Hauptbestandtheil des Methylvioletts löst sich in Salzsäure mit rothvioletter Farbe und färbt intensiv violett mit röthlichbrauner Schattirung.

Die Salze der Base trocknen zu messing- bis kupferfarbenen, glänzenden Massen ein und sind ebensowenig zur Krystallisation zu bringen, wie die Base selbst.

Die Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure liefert eine weisse, amorphe Base, welche grosse Neigung zeigt zu verharzen und sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit violett färbt, sobald die Luft zutritt.

Zur Feststellung der Formel der Base konnten daher erst die Spaltungsproducte benutzt werden, welche durch Salzsäure erhalten wurden.

Diese Spaltung verläuft wie folgt: Das Chlorid der Farbbase wird durch Kochen mit überschüssiger Säure am Rückflusskühler sehr allmählich, aber glatt zersetzt, wenn man unter Ersatz der verdampfenden Salzsäure etwa 200 Stunden lang kochen lässt. Dann erhält man nach dem Abstumpfen der Hauptmenge der Säure durch starkes Verdünnen mit Wasser eine krystallinische Fällung und kann aus der Flüssigkeit eine flüchtige Base mit Wasserdämpfen abdestilliren. Die letztere ist Dimethylanilin, wie durch den Siedepunkt und die Bildung der Nitroso-Verbindung nachgewiesen wurde, das erstere feste Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleine, weisse, warzenförmig gruppirte Nadeln übergeführt, welche bei 156° schmelzen und bei der Analyse zu der Formel $C_{16}H_{18}N_2O$ passende Zahlen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	75.89	75.59 pCt.
H	7.23	7.09 »
N	11.11	11.02 »

Das Product ist eine Base, welche mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz bildet, und welche bei der Reduction ein Hydrol bildet.

Fasst man dasselbe demgemäss als amidirtes Keton auf, so ergiebt sich die Constitution:

$$CO\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3) . H. \end{cases}$$

Aus diesem Trimethyldiamidobenzophenon bezw. aus dessen Hydrol und dem daneben entstehenden Dimethylanilin aber leitet sich als Farbbase Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol ab, wenn man das allgemeine Schema zu Grunde legt, welches sich aus der bezüglichen[1]) Patentschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ableitet:

$$C_{16}H_{18}N_2O + C_8H_{11}N = C_{24}H_{29}N_3O.$$

Der fünffach methylirten Farbbase kommen also die oben angeführten Eigenschaften zu.

Aus der Schwierigkeit, den Hauptbestandtheil des Methylvioletts von den ausserdem darin vorhandenen krystallisirbaren Basen zu trennen, ergab sich nun die Nothwendigkeit, auch die letzteren noch weiter von anhaftenden Spuren des Pentamethyltriamidotriphenylcarbinols zu befreien. Dies führte zu ausgebildeten, messbaren Krystallen des monosymmetrischen Systems und zu weniger bestimmten Prismen, über deren krystallographische Eigenthümlichkeiten schon berichtet wurde[2]) und die bei 196—197° schmelzen.

Die ersteren, grossen Krystalle, die regelmässig erhalten wurden, haben folgende Eigenschaften. Sie lösen sich ungefähr ebenso in Aether und Aceton, wie in Petroleumäther, schwerer in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei der Krystallisation aus Benzol entstehen lange, büschelförmig gruppirte Nadeln, die an der Luft schnell verwittern, also Benzol nach Art des Krystallwassers gebunden enthalten.

Der Schmelzpunkt ist 195°, die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{25}H_{31}N_3O$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.64 pCt.
H	8.16	8.16 »

Die Salze krystallisiren sehr gut und färben blauviolett; dabei zeigen Chlorid und Sulfat messinggelbe Farbe; das Nitrat ist cantharidengrün.

Die Spaltung durch Salzsäure gelingt leicht; sie führte in kurzer Zeit zu zweifellos identificirtem Dimethylanilin und Tetramethyldiamidobenzophenon vom Schmelzp. 178°, was mit der Angabe von Michler und Dupertuis übereinstimmt[3]).

	Gefunden	Ber. für die Formel $C_{17}H_{20}N_2O$
C	76.01	76.12 pCt.
H	7.59	7.46 »
N	10.77	10.45 »

[1]) Diese Berichte XVII, 244.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1270.
[3]) Diese Berichte IX, 1900.

Demnach ist die durch Chloranil vorwiegend gebildete, im gewöhnlichen Methylviolett enthaltene Krystallbase Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol. Die zweckmässigste Darstellung derselben ist von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auf die Anwendung des Chlorkohlenoxyds begründet worden; die Messungen des als Chlorid in den Handel kommenden »Krystallvioletts«, welche Hofmann [1]) mittheilte, führten zu denselben Resultaten, wie die von mir veranlassten und an Chloriden verschiedenen Ursprungs ausgeführten.

Da sich demnach die Basen des Methylviolett auf verschiedene Amidobenzophenone zurückführen, schien es gewiesen, festzustellen, ob auch die Fuchsine sich entsprechend verhielten. Es wurden daher Para-Rosanilin $C_{19}H_{19}N_3O$ und Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$ in derselben Weise durch Salzsäure zerlegt.

Beide Basen liefern dasselbe Amidoketon und zwar die erstere neben Anilin, die zweite neben Orthotoluidin, welches durch die Reactionen mit Chromsäure und Schwefelsäure, sowie mit Chlorkalk-Lösung identificirt wurde. Das in beiden Fällen entstehende Amidoketon $CO.(C_6H_4.NH_2)_2$ ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, die sich an der Luft rosa färben. Der Schmelzpunkt ist 237°; die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden (aus Para-Rosanilin I.	Rosanilin) II.
C	73.59	74.4	73.62 pCt.
H	5.66	5.8	5.72 »
N	13.21	—	13.43 »

Die Trennung des Ketons von etwa noch überschüssiger Farbbase gelingt leicht mit Hülfe des Sulfats, welches in sehr grossen, hellbraunen, platten Nadeln krystallisirt. Man löst also nach dem Abblasen des Anilins bezw. Toluidins das Basen-Gemenge in verdünnter Schwefelsäure und hat nur darauf zu achten, dass die Lösung vollkommen neutral ist; die beim Eindampfen leicht entstehende Krystallhaut zeigt dann die Ausscheidung des Sulfats $C_{13}H_{12}N_2O.SO_4H_2$ an.

Auch das Chlorid des Amidoketons krystallisirt bei langsamem Verdunsten im Exsiccator vorzüglich und zwar in grossen, platten Tafeln.

Auf das weitere Verhalten des Ketons, sowie des daraus dargestellten Hydrols behalte ich mir vor, zurückzukommen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 767.

22. G. Lunge: Ueber einen vermeintlichen Fehler beim Arbeiten mit dem Nitrometer.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (XVIII, 1391) hatte ich mich gegen die Behauptung von Allen gewendet, dass man zur Gewinnung von genauen Resultaten bei der Bestimmung von Stickstoffsäuren mittelst des »Nitrometers« zuletzt die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnen müsse, um das darin gelöste Stickoxyd auszutreiben. In der Chemical News vom 1. Januar d. J. (S. 6) widerspricht mir Hr. T. Bayley (auf dessen Versuche Allen sich damals gestützt hatte), indem er behauptet, dass Stickoxyd in der, Mercurosulfat enthaltenden, Schwefelsäure des Nitrometers viel mehr als in reiner Schwefelsäure löslich sei; man erhalte in der That 0.45—0.5 ccm Stickoxyd, wenn man diese Flüssigkeit verdünne, und dies zeige sich namentlich deutlich, wenn man das Gas herauslasse und nun Wasser zu der im Nitrometer befindlichen Säure zulasse, wo dann beim Schütteln wieder Gas entbunden werde. Auch habe er die Löslichkeit des Stickoxyds in einer Lösung von Mercuronitrat in conc. Schwefelsäure direct bewiesen, indem ein mit 14.678 g dieser Flüssigkeit gefüllter Kugelapparat beim Durchleiten von getrocknetem Stickoxyd sein Gewicht um 0.0098 g vermehrt habe.

Auf letzteren Versuch wird wohl an sich wenig Werth zu legen sein, um so weniger, als dadurch keinesfalls bewiesen wird, dass die angeblich aufgenommene minimale Menge Stickoxyd beim Verdünnen mit etwas Wasser frei wird. Die im Nitrometer selbst von Bayley erhaltenen Resultate sind nun aber ganz sicher auf Versuchsfehler zurückzuführen, wie sie nach meiner Erfahrung allerdings bei den mit dem Nitrometer weniger Geübten leicht vorkommen.

Bei genauer Wiederholung der von Bayley beschriebenen Versuche habe ich nie messbare Mengen von Stickoxyd frei machen können, und zu demselben Resultate sind auch die HHrn. Professor Treadwell und stud. chem. Schniter gekommen, welche beide die Freundlichkeit hatten, auf mein Ansuchen diese Sache unabhängig von mir zu untersuchen. Ebenso haben die HHrn. Pattinson und Laidler in Newcastle die betreffenden Versuche wiederholt und genau dasselbe Resultat wie ich erhalten.

Die von Bayley erhaltenen Resultate lassen sich vielleicht folgendermaassen erklären. Beim Schütteln des Nitrometers bleibt gewöhnlich ein Tropfen der Säure in dem verengerten Theile des Rohres unmittelbar unter dem Hahne eingeschlossen, so dass der Quecksilberschaum nicht bis zum Hahne dringt. Wenn man nicht durch Aufrechtstellen des Rohres, Rütteln bis zum Herabfliessen des Tropfens, erneuertes Schütteln und mehrmalige Wiederholung dieser

Manipulation jenen Tropfen vollständig beseitigt, so wird dort oben etwas unzersetztes Nitrosylsulfat bleiben, das natürlich beim Einlassen von Wasser heruntergewaschen und bei erneutem Schütteln zersetzt wird. Dass ein solcher Fehler leicht vorkommt, wird jeder öfters mit dem Nitrometer Arbeitende daran bemerken, wenn beim Auslassen der Säure das Quecksilber, an der obersten Stelle der Rohres ankommend, daselbst Gasentwickelung hervorruft. Dies ist mir öfters selbst vorgekommen, und musste natürlich stets zur Verwerfung der vorangegangenen Analyse führen. Wenn ferner das Gas herausgelassen wird, so geht natürlich das Stickoxyd im Becher des Nitrometers in Berührung mit der Luft in höhere Stickstoffoxyde über, von denen etwas durch die den Becher benetzende Schwefelsäure aufgenommen werden muss. Wenn man nun bei Wiederholung des Bayley'schen Versuches den Becher erst gründlich auswäscht, ehe man das Wasser zur Verdünnung der Nitrometersäure hineingiebt, so bekommt man durchaus kein weiteres Gas im Nitrometer; wird aber diese Vorsicht (von der Bayley nichts erwähnt) ganz oder theilweise vernachlässigt, so wird man unter Umständen noch viel mehr Gas bekommen können, als es ihm passirte. Das liegt aber durchaus nicht an der Methode, sondern nur an der Ausführung derselben.

Ich habe übrigens jetzt an dem Nitrometer eine kleine Verbesserung angebracht; die Längsbohrung des Hahnes krümmt sich nicht nur aufwärts in den Becher, sondern auch am Ende des Hahnes abwärts, so dass man die Säure leichter ablaufen lassen kann.

Zürich, 23. Januar 1886.

23. Arthur T. Mason: Beiträge zur Kenntniss der Alkylendiamine.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Veranlasst durch Hrn. Prof. V. Merz, untersuche ich, in wie fern die Reactionsverhältnisse des Aethylendiamins und verwandter Diamine mit denen der aromatischen Orthodiamine übereinstimmen. Dass das Aethylendiamin sich leicht in Verbindungen mit geschlossener Atomkette umwandeln lässt, beweist schon die Existenz des so lange bekannten, sich an das Piperidin anlehnenden Diäthylendiamins. Das Triäthylendiamin verfügt sogar über zwei derartige Ketten, welche aber einen Theil der Atome gemeinsam haben.

Ich habe zunächst Aethylendiamin und Phenanthrenchinon in warmer Eisessiglösung vermischt, nach kurzer Zeit Wasser zugesetzt,

wobei reichlich krystallinische Substanz ausfiel, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in lichtgelblichen Nädelchen vom Schmelzpunkte 180.5° erhalten wurde und bei hoher Temperatur unzersetzt destillirte.

Diese Substanz löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften, und wird ihr lang und schönnadlig krystallisirendes Salzsäuresalz schon beim mässigen Erwärmen oder durch Wasser rasch zersetzt.

Die Analyse der Base entsprach der erwarteten Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdots C=N\cdots CH_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ C_6H_4\cdots C=N\cdots CH_2 \end{matrix} = C_{16}H_{12}N_2.$$

	Berechnet	Gefunden
C	82.76	82.69 pCt.
H	5.17	5.11 »
N	12.06	12.41 »

Noch habe ich constatirt, dass das Aethylendiamin auch auf Benzil, Benzochinon und das Natriumsalz der Dioxyweinsäure unter Bildung stickstoffhaltiger Körper leicht einwirkt, zudem durch Cyangas in eine krystallinische Substanz übergeht.

Nicht unähnliche Reactionen sind wohl auch für das Diäthylendiamin zu gewärtigen.

Weitere Ausdehnung der Versuche und einlässliche Mittheilung werden vorbehalten.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

24. J. Ginsburg und S. Bondzynski: Ueber die Rhodaninsäure.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der letzten Nummer dieser Berichte S. 3242 veröffentlichten Beobachtungen von J. M. Lovén über die Synthese einer schwefelsubstituirten Zimmtsäure, veranlassen uns hier kurz die Resultate unserer Untersuchung über die Spaltungsproducte der Rhodaninsäure und ihrer Derivate mitzutheilen.

In seiner Arbeit über die Rhodaninsäure, die von Prof. Nencki in dem Jahrgange 1884 S. 2277 dieser Berichte veröffentlicht wurde, gelangte Hr. Bourquin zu folgenden Resultaten:

1. Mit Wasser auf 200° in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, zerfällt die Rhodaninsäure in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Sulfoglycolsäure:

$$C_3H_3NS_2O + 3H_2O = CO_2 + N_2S + NH_3 + SNCH_2 . CO_2H$$

2. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird die Rhodaninsäure in Sulfocyansäure und eine krystallinische, stickstofffreie Säure gespalten, deren Zusammensetzung Bourquin nicht genau feststellen konnte.

3. Mit Aldehyden bei Gegenwart wasserentziehender Mittel giebt die Rhodaninsäure schön krystallisirende Condensationsproducte, deren Entstehung nach der allgemeinen Gleichung:

$$R . CHO + C_3H_3NS_2O = C_3H(R . CH)NS_2O + H_2O$$

erfolgt. Näher untersucht wurden nur die aus Aethyl- und Benzaldehyd erhaltenen Producte.

Auf Wunsch des Hrn. Prof. Nencki haben wir diese Untersuchungen weiter fortgesetzt[1]) und suchten zunächst die Zusammensetzung der auf die Rhodaninsäure durch Einwirkung von Alkalien entstehenden stickstofffreien Säure zu ermitteln.

Wir machten dabei die Beobachtung, dass nach dem Erwärmen mit Alkali und Ausziehen des neutralisirten und eingedampften Rückstandes mit Alkohol das Kalisalz der stickstofffreien Säure nur allmälig krystallisirt und bei längerem Stehen, nach erneutem Alkoholzusatz sich immer neue Mengen des Salzes abscheiden. Ferner sahen wir, dass die freie, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Säure am besten aus heissem Benzol, worin sie nur schwer löslich ist, sich mit geringem Verlust umkrystallisiren lässt. Die auf die Weise rein erhaltene freie Säure krystallisirt in weissen, in Wasser sehr leicht löslichen Blättchen und Prismen, welche bei 100° (uncorrigirt) schmelzen.

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	26.54	26.48	— pCt.
H	3.52	3.81	— »
S	—	—	35.55 »

Diese Zahlen entsprechen der empirischen Formel $C_2H_3SO_2$, welche verlangt:

C_2	26.37 pCt.
H_3	3.29 »
S	35.27 »

[1]) Der erste Theil dieser Arbeit ist von dem Einen von uns (J. Ginsburg), die Untersuchung der Sulfhydrylzimmtsäure von S. Bondzynski ausgeführt worden.

Aus den Analysen des Kalium- und des Silbersalzes geht aber hervor, dass diese Formel verdoppelt werden muss, d. h. die Säure die Zusammensetzung $C_4H_6S_2O_4$ hat.

Das aus Alkohol mehrfach umkrystallisirte Kalisalz ist ein weisses krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz, das über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet, der Formel $C_4H_4R_2O_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ entsprechende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C_4	17.24	16.83 pCt.
H_7	2.87	2.45 »
K_2	27.46	27.26 »

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der bei 100° getrocknet 37.23 pCt. Ag enthielt. Die Formel $C_4H_5AgS_2O_4$ verlangt 37.5 pCt. Ag. Die Säure ist demnach zweibasisch und, was ihre Constitution betrifft, so unterliegt es keinem Zweifel, dass ihr die Structurformel:

$$\begin{matrix} S\text{---}CH_2 . CO_2H \\ \vdots \\ S\text{---}CH_2 . CO_2H \end{matrix}$$

zukommt, weshalb wir sie als Disulfidglycolsäure bezeichnen. Dass die Säure wirklich nach der obigen Formel zusammengesetzt ist, dafür haben wir auf zweierlei Weise den Nachweis geliefert.

1. Durch Ueberführung der Sulfoglycolsäure in die Disulfidglycolsäure und 2. durch Ueberführung der Disulfidglycolsäure durch nascirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) in die Sulfoglycolsäure.

Schon in der Arbeit von Claësson[1]) wird bei der Beschreibung des Kalisalzes der Sulfoglycolsäure erwähnt, dass dasselbe an der Luft sich allmälig oxydire. Claësson hat jedoch das dabei entstandene Product nicht näher untersucht; wir haben den Versuch von Claësson wiederholt, und gesehen, dass dieses Oxydationsproduct nichts anderes als die Disulfidglycolsäure ist.

Eine wässrige Lösung der Thioglycolsäure wurde mit concentrirter Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird jetzt mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand mit heissem Alkohol digerirt und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das Kalisalz der Disulfidglycolsäure. Dasselbe wurde abfiltrirt, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Es blieben nach dem Verdunsten des Aethers die für die Disulfidglycolsäure so charakteristischen Krystalle zurück, deren Schmelzpunkt mit dem aus der Rhodaninsäure durch Kalilauge erhaltenen Producte identisch war.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 113.

Viel rascher als durch den atmosphärischen Sauerstoff wird die Sulfoglycolsäure durch Eisenchlorid zu Disulfidglycolsäure oxydirt. Auf dieser Oxydation beruht die empfindliche Andreasch'sche Reaction[1]) auf Sulfoglycolsäure. Versetzt man nämlich die Lösung eines thioglycolsauren Salzes, die man etwas angesäuert, oder auch die Lösung der freien Säure selbst mit einem Tropfen sehr verdünntem Eisenchlorid, so bemerkt man nach Andreasch meistens eine sehr schnell vorübergehende indigoblaue Färbung der Flüssigkeit; macht man nur mit einigen Tropfen Ammoniak die Lösung alkalisch, so tritt sofort eine dunkelrothe, in's Violette spielende Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird. Setzt man dagegen zu viel Eisenchlorid zu, so fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak Eisenoxydhydrat aus, ohne dass eine Farbenveränderung bemerkbar wird.

Nach einigem Stehen verschwindet die Färbung beinahe ganz, kehrt aber beim Schütteln mit Luft wieder zurück. Andreasch meint, dass sich beim Zusatz von Eisenchlorid zur ammoniakalischen Thioglycolsäurelösung möglicherweise das Ammoniumsalz einer Ferridthioglycolsäure

$$Fe(SCH_2 . CO . ONH_4)_3$$

bildet, dem eben die rothe Farbe eigen ist, und dass unter Oxydation ein Theil der Säure in das farblose Eisenoxydulsalz übergeht, das sich seinerseits unter Aufnahme des Luftsauerstoffs in das Eisenoxydsalz verwandelt. Wir haben nachgewiesen, dass eine Oxydation der Thioglycolsäure durch Eisenchlorid wirklich stattfindet, und dass sie dabei in Disulfidglycolsäure übergeht.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung der Thioglycolsäure Eisenchlorid (1 : 16) hinzu, so bemerkt man eine bald vorübergehende grüne Färbung der Flüssigkeit. Diese Färbung, welche wahrscheinlich der Ferridthioglycolsäure eigen ist, verschwindet, sobald eine Oxydation eines Antheils der Thioglycolsäure stattfindet. Nun wurde zu der Lösung Eisenchlorid so lange zugesetzt bis die Färbung gar nicht mehr eintrat, resp. bis alle Thioglycolsäure zu Disulfidglycolsäure oxydirt wurde.

Uebersättigt man jetzt die Lösung mit Ammoniak, so entsteht im ersten Moment ein Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, der sich bald grün und dann braun färbt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat zum Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade eingedampft und wieder filtrirt. Die klare Lösung wird mit Salzsäure übersättigt und durch Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers erhielten wir die freie Disulfidglycolsäure.

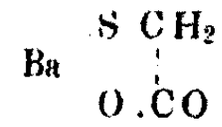
[1]) Diese Berichte XII, 1390.

Die freie Disulfidglycolsäure giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag und keine Färbung. Bei Zusatz von Ammoniak zu der mit Eisenchlorid versetzten Lösung fällt nur Eisenoxydhydrat aus. Es ist jedenfalls sicher, dass, bei hinreichendem Zusatz von Eisenchlorid zu Thioglycolsäure bis keine Färbung mehr eintritt, als Endproduct der Oxydation die Disulfidglycolsäure entsteht.

Dieses Verhalten der Thioglycolsäure gegen Eisenchlorid kann, wo es sich darum handelt, zur quantitativen Bestimmung der Thioglycolsäure benutzt werden.

Nascirender Wasserstoff, aus Zinn und Salzsäure, verwandelt die Disulfidglycolsäure, wie es schon erwähnt wurde, in Thioglycolsäure.

1 g der Disulfidglycolsäure wurde mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis der grösste Theil des Zinns gelöst wurde, hierauf filtrirt und aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Das Filtrat von Zinnsulfid wurde auf dem Wasserbade eingedampft, von abgeschiedenem Schwefel und Verunreinigungen von Neuem filtrirt und eingedampft. Es hinterbleibt ein Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte und sowohl durch die Andreaschsche Reaction, als durch die Darstellung des charakteristischen Barytsalzes



als Thioglycolsäure erkannt wurde.

Unsre Versuche ergaben also, dass die Rhodaninsäure durch Kalilauge in erster Instanz in der That nach der Gleichung:

$$C_3H_3NS_2O + H_2O = C_2H_4SO_2 + CNSH$$

in Rhodankalium und Thioglycolsäure (resp. ihr Kalisalz) zerfalle und nur die entstandene Thioglycolsäure beim Eindampfen der Lösung ihres Kalisalzes in die Disulfidglycolsäure übergeht, weshalb sie auch Bourquin bei seinen Versuchen nicht hat isoliren können. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass, wenn die Sulfoglycolsäure im Momente ihrer Entstehung aus der Rhodaninsäure in eine in Wasser unlösliche Verbindung übergeführt würde, sie dann als solche erhältlich sein müsste.

Dieser Zweck ist leicht erreichbar, wenn die Rhodaninsäure statt durch Kali- durch Barythydrat zersetzt wird. Die Rhodaninsäure zerfällt dann glatt in Sulfoglycolsäure und Sulfocyansäure, so dass sogar zur Gewinnung der reinen Sulfoglycolsäure folgendes Verfahren sehr geeignet ist:

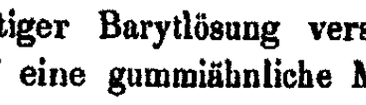
10.0 g Rhodaninsäure werden mit der zwanzigfachen Menge einer frisch bereiteten, heiss filtrirten, 20procentigen Barytlösung versetzt. Die Rhodaninsäure löst sich bald darin auf und nach kurzem Stehen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Die von den Kry-

stallen abfiltrirte Lauge giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rhodanreaction.

Die Krystalle wurden — da sie in Wasser fast unlöslich sind — mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, wiederholt decantirt und filtrirt.

Claësson [1]) stellte zuerst die Salze der Thioglycolsäure dar und beschreibt in seiner Arbeit zwei Barytsalze:

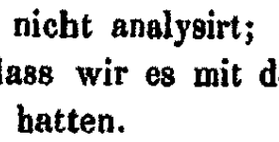
1. Das basische Baryumsalz,



$$Ba\begin{cases} S.CH_2 \\ \vdots \\ O.CO \end{cases} + 3H_2O$$

ist für die Säure sehr charakteristisch. Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, und löst sich auch nur wenig in warmem Wasser.

2. Das Baryumsalz der Formel



$$\begin{matrix} HS.CH_2.CO_2 \\ HS.CH_2.CO_2 \end{matrix}\rangle Ba.$$

Die Lösung desselben trocknet bei freiwilliger Verdunstung zu einer gummiähnlichen Masse ein. Es ist in Alkohol unlöslich und wird von letzterem aus der wässerigen Lösung amorph niedergeschlagen.

Das von uns durch Einwirkung von Barythydrat auf Rhodaninsäure erhaltene Baryumsalz stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Claësson beschriebenen basischen Salze überein.

Das an der Luft getrocknete Salz ergab 48.67 pCt. Ba.

Die Formel

$$Ba\begin{cases} S.CH_2 \\ \vdots \\ O.CO \end{cases}$$

verlangt 48.75 pCt.

Indem wir eine andere Portion der Rhodaninsäure mit nur zehnfacher Menge 10procentiger Barytlösung versetzten, erhielten wir neben Rhodanwasserstoff eine gummiähnliche Masse, die in Alkohol unlöslich ist.

Dieses Salz wurde nicht analysirt; allein die Eigenschaften desselben sprechen dafür, dass wir es mit dem zweiten Baryumsalze der Thioglycolsäure zu thun hatten.

Wird das basische Baryumsalz der Thioglycolsäure mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die Lösung mit Aether extrahirt, so erhält man beim Verdunsten des Aethers ein sehr reines Präparat der Thioglycolsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 113.

Es ist somit die Spaltung der Rhodaninsäure durch Barythydrat zur Darstellung von Thioglycolsäure sehr geeignet und ein Beweis mehr dafür, wenn es noch dessen bedürfte, dass die Rhodaninsäure nichts anderes als der Sulfocyanäther der Sulfoglycolsäure ist.

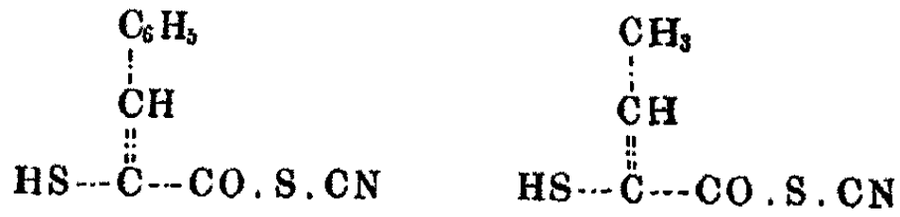
Verhalten der aldehydischen Derivate der Rhodaninsäure gegen Säuren und Alkalien.

Gleichzeitig mit den Spaltungsproducten der Rhodaninsäure untersuchte Hr. Dr. Bourquin[1]) die Verbindungen dieser Säure mit Aethyl- und Benzaldehyd.

Professor Nencki formulirte ihre Entstehung nach folgenden Gleichungen:

$$C_3H_3NS_2O + C_6H_5.CHO = C_{10}H_7NS_2O + H_2O$$
$$C_3H_3NS_2O + CH_3.CHO = C_5H_5NS_2O + H_2O$$

und gestützt auf die, aus den früher erwähnten Thatsachen für die Rhodaninsäure abgeleitete Structurformel, veranschaulicht er die Constitution dieser aldehydischen Derivate wie folgt:



Die Einwirkung von Säuren, Alkalien und der Oxydationsmittel auf diese Derivate der Rhodaninsäure hat Bourquin nicht näher untersucht. Er erwähnt nur, dass diese Derivate beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure neue Producte liefern.

Wir haben die Einwirkung von Schwefelsäure blos auf Benzylidenrhodaninsäure näher untersucht und gefunden, dass das hierbei entstehende Product am zweckmässigsten auf folgende Weise bereitet wird.

10.0 g Benzylidenrhodaninsäure werden in einem Kölbchen mit der vierfachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemenge im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 110° C. tritt die Reaction ein: die Flüssigkeit schäumt unter starker Entwickelung von schwefliger Säure auf. Eine Probe des Gemenges, bei dieser Temperatur mit Wasser behandelt, giebt einen voluminösen gelben Niederschlag, während das Filtrat farblos bleibt. Man fährt mit dem Erhitzen fort und entnimmt alle 5 Minuten eine Probe.

Der durch Wasser hervorgebrachte Niederschlag wird immer geringer und das Filtrat dunkler. Ist die erhitzte Menge dickflüssig und

---

[1]) Diese Berichte l. c.

giebt eine Probe mit Wasser einen nur ganz unbedeutenden Niederschlag, so ist die Einwirkung beendigt. Nun wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt. Es scheiden sich beim längeren Stehen aus dem dunkelgelben, dicken Syrup biegsame Nadeln aus, die aber in Wasser und Alkohol so leicht löslich sind, dass sie von der überschüssigen Schwefelsäure nicht befreit werden konnten, weshalb wir auf die Analyse dieses Productes, das gewiss die freie Säure der unten zu besprechenden Salze ist, bald verzichten mussten.

Nun wurden die Salze dieser Säure dargestellt und zwar so, dass man das Product, welches durch Kochen von Benzylidenrhodaninsäure mit Schwefelsäure erhalten wird, in Wasser giesst und das vom Niederschlage befreite Filtrat mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak versetzt, je nachdem man das eine oder das andere Salz zu haben wünscht. Wir erhielten in allen drei Fällen schön krystallisirende Salze, die in überschüssigen Alkalien löslich sind, durch Essigsäure aus der Lösung wieder krystallinisch gefällt werden und nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ein homogenes Aussehen hatten.

Alle drei Alkalisalze wurden analysirt.

Stellt man die aus den Analysen der Salze erhaltenen Zahlen zusammen, so ergiebt sich für die neue Säure (resp. ihre Salze) die empirische Formel: $C_{10}H_7NS_2O_5$, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

Natriumsalz.

	Gefunden			Berechnet	
C	39.35	39.22	C_{10}	39.09	pCt.
H	2.33	2.34	H_6	1.95	»
Na	7.06	7.19	Na	7.49	»
N	4.41	—	N	4.56	»
S	21.31	21.78	S_2	20.85	»

Kalisalz.

K	11.4	11.21	K	11.17	»
S	19.3	—	S_2	18.76	»

Ammoniumsalz.

C	39.85	C_{10}	39.73	»
H	3.82	H_{10}	3.31	»
N	9.37	N_2	9.27	»

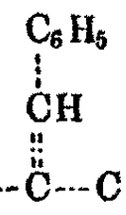
Aus den Analysen geht hervor, dass die neue Substanz ein Oxydationsproduct der Benzylidenrhodaninsäure ist und zwar aus der letzteren durch Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff entstanden:

$$C_{10}H_7NS_2O + O_4 = C_{10}H_7NS_2O_5.$$

Die molekulare Structur der Säure gelang uns nicht mit Sicherheit festzustellen. Die hierauf gerichteten Bemühungen waren nur von geringem Erfolge. Die Substanz ist eine so starke Säure, dass ihre Alkalisalze durch Mineralsäuren nicht zerlegt werden, so dass wir die freie Säure weder analysiren noch ihre weiteren Eigenschaften feststellen konnten.

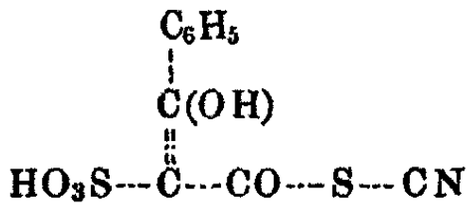
Durch Salpetersäure erhielten wir aus dem Natriumsalze zwei Nitroproducte der Säure, wobei das Metall noch immer in der Verbindung bleibt und deren Beschreibung weiter unten folgt.

Berücksichtigt man die Structurformel der Benzylidenrhodaninsäure,

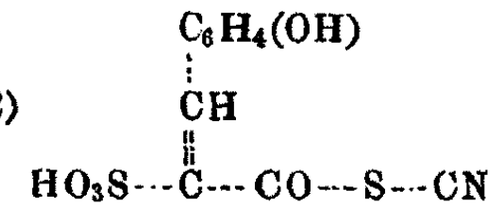


sowie den Umstand, dass die neue Säure aus der ersteren durch Aufnahme von vier Sauerstoffatomen entstanden ist, so erhält man für die neue Säure, welche wir mit dem Namen Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure bezeichnen wollen, die folgenden drei möglichen Structurformeln:

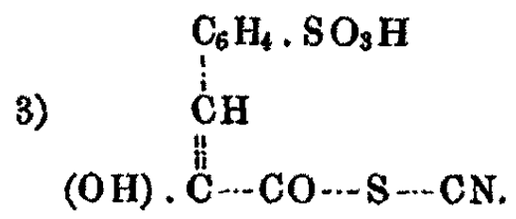
1)



2)



3)



Welche dieser drei Formeln der Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure zukommt, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Die Formel (2) setzt voraus, dass im Benzolkern ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt worden ist. Eine solche directe Oxydation des Benzolkerns hat im hiesigen Laboratorium Hr. Trzcinski beobachtet, als er durch Erhitzen von Benzaldehyd und β-Naphtol mit concentrirter Schwefelsäure ein Derivat des Paraoxybenzaldehyds (die Melinoïntrisulfonsäure) erhielt. Wahrscheinlich scheint uns jedoch, dass die Formel (3) die richtige ist.

Oben wurde erwähnt, dass beim Kochen des Natriumsalzes der Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure mit Salpetersäure zwei Nitroproducte entstehen.

Bei ihrer Darstellung verfuhren wir folgendermaassen:

10.0 g des Natriumsalzes wurden mit der zwanzigfachen Menge Salpetersäure (vom specif. Gewicht 1.22) in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt. Das Salz löst sich bald unter reichlicher Entwickelung von salpetriger Säure auf. Man entfernt die Flamme und lässt die Reaction sich ohne Erwärmung vollenden. Hat das Entweichen braunrother Dämpfe aufgehört, so wird die Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt ein hellgelber Krystallbrei, aus biegsamen Nadeln bestehend, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen und in heissem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten des Alkohols setzen sich an den Wandungen des Gefässes kuglige Gebilde ab, die aus schönen, kanariengelben Nadeln bestehen. Dieselben wurden zwei- bis dreimal aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die so getrocknete Substanz verliert beim Erhitzen auf 110—115° C. im Trockenschranke nichts an Gewicht.

Die von den gelben Krystallen abfiltrirte Lauge wurde eingedampft und beim Erkalten erhielten wir aus derselben ein anderes Product, das in schneeweissen Nadeln krystallisirt. Diese Krystalle sind in Alkohol leichter löslich als die oben beschriebenen, dagegen schwerer löslich in Wasser. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Die beiden Producte wurden analysirt. Die Analysen dieser Körper ergaben, dass — wie es die Zusammensetzung zeigt — beide Mononitroproducte des benzylidenrhodaninoxysulfonsauren Natriums sind, nur unterscheiden sie sich dadurch von einander, dass das weisse Product ein Molekül Wasser [1]) enthält, während das gelbe wasserfrei ist, oder es ist auch möglich, dass es isomere Körper sind.

Das wasserfreie Nitroproduct ergab folgende Zahlen:

$$C_{10}H_5NS_2O_5Na \,.\, NO_2.$$

	Gefunden	Berechnet
C	33.70	33.78 pCt.
H	2.02	1.42 »
N	7.83	7.95 »
Na	6.54	6.53 »

Das wassserhaltige Nitroproduct:

$$C_{10}H_5NS_2O_5Na \,.\, NO_2 + H_2O.$$

[1]) Direct konnten wir es nicht nachweisen, da die Substanz, auf 100—105° erhitzt, sich zersetzt.

	Gefunden	Berechnet
C	32.64	32.43 pCt.
H	2.60	1.89 »
N	7.53	7.57 »
Na	—	6.22 »

Die Benzylidenrhodaninsäure kann als der Sulfocyanäther der Sulfhydrylzimmtsäure aufgefasst werden. Um von dieser Verbindung nun zu der freien Sulfhydrylzimmtsäure zu gelangen, sind wir auf folgende Weise verfahren.

10 Theile Benzylidenrhodaninsäure wurden mit 250 Theilen 20procentigen Barytwassers auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1½ Stunden geht fast die ganze Säure in Lösung über.

Zu dem klaren Filtrat wurde nun verdünnte Salzsäure zugesetzt, wodurch ein voluminöser, krystallinischer, gelblicher Niederschlag entstand. In der nunmehr filtrirten Lösung konnte Rhodanwasserstoff nachgewiesen werden. Der neue Körper löst sich ausserordentlich leicht in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren wieder niedergeschlagen.

Auf diesem Wege ist er auch durch mehrmaliges Wiederholen der Operation rein erhalten worden. Die Ausbeute beträgt aus 40 g Benzylidenrhodaninsäure 23 g der neuen Verbindung. In reinem Zustand ist dieser Körper von schwach gelber Farbe und von schwachem, an Zimmt erinnernden Geruch. In Wasser fast unlöslich, löst er sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt liegt bei 119°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5 . CH : C(SH) . CO_2H$
C	59.40	60.12	60.00 pCt.
H	4.92	4.83	4.44 »
S	17.63	—	17.22 »

Wie zu erwarten war, ist hier eine Verseifung vor sich gegangen und der neue Körper ist eine Zimmtsäure, in welcher ein Wasserstoff durch Sulfhydryl ersetzt ist.

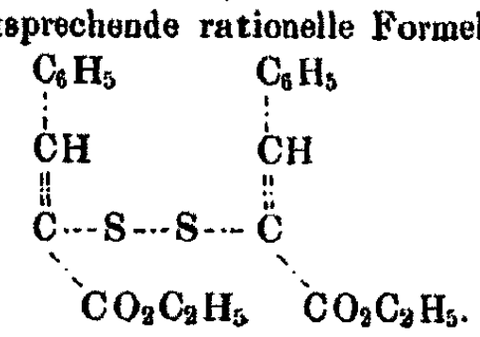
$$C_6H_5 . CH : C(SH) . CO . S . CN + H_2O = C_6H_5 . CH : C(SH) . CO_2H + CNSH.$$

Die alkoholische Lösung dieser Säure wurde mit Jodtinctur, so lange Entfärbung stattgefunden, versetzt. Nach einigen Augenblicken trübte sich die Lösung durch entstandene Krystalle, deren Menge jedoch sehr gering war. Deshalb wurde auch die Lösung eingedampft und der erhaltene Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise schöne gelbliche lange Nadeln erhalten, sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol. Schmelzpunkt 179°.

Die Substanz ist jedoch jodfrei. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

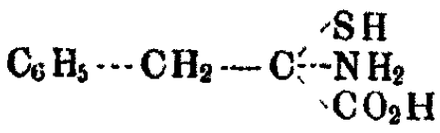
	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{22}H_{22}S_2O_4$
C	63.71	63.00	63.76 pCt.
H	5.35	4.92	5.31 »
S	15.72	—	15.45 »

Diese Zahlen kommen der empirischen Formel $C_{22}H_{22}S_2O_4$ sehr nahe und die dem entsprechende rationelle Formel ist wahrscheinlich



Mit anderen Worten: Jodtinctur wirkt hier oxydirend in derselben Weise wie es oben bei der Thioglykolsäure beschrieben wurde.

Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche eine Addition von Bromwasserstoff an die Sulfhydrylzimmtsäure bezwecken. Gelingt uns dieses, so wird die nächste Aufgabe sein, das Halogen durch Amid zu ersetzen, um so zu einem substituirten Cysteïn,



zu gelangen. Sulfhydrylzimmtsäure mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, giebt ein neues krystallinisches Product, mit dessen Analysen wir gegenwärtig beschäftigt sind.

Nencki's Laboratorium in Bern.

25. Joseph Berlinerblau: Ueber ein Homologes der Rhodaninsäure.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Professor Nencki vor mehreren Jahren entdeckte, so interessante Reaction[1]) von Rhodanammonium auf Monochloressigsäure habe ich aus zwei Gründen mit einer homologen Verbindung, nämlich mit der Methylchloressigsäure oder α-Chlorpropionsäure gegenwärtig unternommen. Zunächst schien es mir wichtig zu wissen, ob diese Reaction von allgemeiner Geltung für Monochlorfettsäuren oder ob sie

[1]) Journ. für prakt. Chem. 130, 16, 1877.

nur charakteristisch für die Monochloressigsäure ist. Im ersteren Fall würde man bei Anwendung der α-Chlorpropionsäure zu der Methylrhodaninsäure, d. h. zu dem Sulfcyanäther der Thiomilchsäure gelangen. Im Besitz dieser Verbindung könnte man alsdann auf irgend eine Weise versuchen, eine Amidgruppe einzuführen, um im Sinne der Baumann'schen Structurformel synthetisch das Cysteïn,

$$CH_3-C\begin{matrix}-NH_2\\-SH\\-COOH\end{matrix},$$

darzustellen.

Die Ausführung dieses Planes mir vorbehaltend, will ich heute nur eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Rhodanammonium auf α-Chlorpropionsäure machen.

Das Ausgangsproduct habe ich nach der Vorschrift von Brühl[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf gewöhnliche Milchsäure erhalten. Das Rohproduct wurde rectificirt und der zwischen 180—190° C. siedende Theil zur Reaction verwendet.

Da ich bis jetzt mit einer nur geringen Menge operirte, so bin ich noch nicht im Stande das quantitativ günstigste Verhältniss der Agentien anzugeben. Indess steht es sicher, dass beim Zusammenbringen einer concentrirten wässrigen Lösung von Rhodanammonium mit α-Chlorpropionsäure und gelindem Erwärmen alsbald eine lebhafte Reaction eintritt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt, wobei der neue Körper ungelöst zurückbleibt. Man kann ihn am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Aus den Laugen scheidet sich nach mehrtägigem Stehen noch ein weiterer Theil desselben Productes in langen Nadeln aus. Der Körper ist geruchlos und besitzt eine schwach gelbliche Farbe. Schmp. 123° C. (uncorr.)

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_5NS_2O$
	I.	II.	III.	
C	33.08	—	—	32.65 pCt.
H	4.00	—	—	3.40 »
N	—	9.55	—	9.52 »
S	—	—	44.01	43.54 »

Hiermit ist es festgestellt, dass die Reaction analog wie bei der Monochloressigsäure verläuft. Unter Benutzung der seiner Zeit von Professor Nencki aufgestellten Reactionsgleichung, könnte man auch hier den Vorgang auf folgende Weise formuliren:

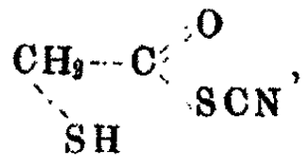
---

[1]) Diese Berichte IX, 35.

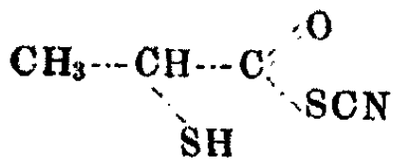
$$(CNSNH_4)_2 + C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_3H_3NS_2O$$
Monochloressigsäure
$$+ 3NH_3 + CO_2 + HCl.$$

$$(CNSNH_4)_2 + C_3H_5ClO_2 + H_2O = C_4H_5NS_2O$$
α-Chlorpropionsäure
$$+ 3NH_3 + CO_2 + HCl.$$

Die Structurformel der Rhodaninsäure ist laut den von Professor Nencki und seinen Schülern erbrachten Beweisen



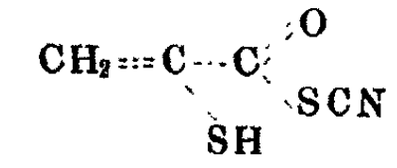
und ich kann wohl aus Analogie annehmen, dass die rationelle Formel der neuen Verbindung:



den Sulfcyanäther der Thiomilchsäure repräsentirt.

Ich werde nun zunächst Verseifungsversuche anstellen, um die Identität der hieraus resultirenden Schwefelmilchsäure mit derjenigen von Schacht[1]) aus α-Chlorpropionsäure und von Böttinger[2]) aus Brenztraubensäure erhaltenen, zu prüfen.

Die Synthese des Cysteïns habe ich noch auf einem anderen Wege angebahnt, wovon ich auch nur vorläufige Mittheilung machen kann. Ich mache Gebrauch von der von Herrn Bourquin im hiesigen Laboratorium festgestellten Eigenschaft der Rhodaninsäure, mit Aldehyden Condensationsproducte zu liefern und erwarte, dass ich aus Methylal und Rhodaninsäure zu der Verbindung



gelangen werde. Dieses würde vielleicht nun durch Behandeln zunächst mit Bromwasserstoff und darnach mit Ammoniak das Cysteïn geben. Die Reaction zwischen Methylal und Rhodaninsäure erfolgt in der That vermittelst concentrirter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser fällt nach beendeter Einwirkung ein öliger Körper nieder, der sich nach einiger Zeit in Krystalle (von auffallend süssem Geschmack) umwandelt.

Mit Untersuchung dieser Verbindung bin ich ebenfalls gegenwärtig beschäftigt.

Bern, den 20. Januar 1886. Prof. Nencki's Laboratorium.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 129, 1. [2]) Ann. Chem. Pharm. 196, 103.

26. W. Müller-Erzbach: Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach der im 23. Bande von Wiedemann's Annalen S. 607 beschriebenen Methode habe ich durch Vergleichung der von wasserhaltigen Salzen bei der Dissociation abgegebenen Wassermengen mit denjenigen, welche unverbundenes Wasser unter gleichen Umständen verdunsten lässt, die relative Festigkeit der Salzmoleküle von verschiedenem Wassergehalt bestimmt. Da in den meisten Fällen zugleich die Dampfspannung der gesättigten Salzlösungen gemessen wurde, so konnten nun die Feuchtigkeitsgrenzen ganz genau bezeichnet werden, bei welchen ein Salz in der Luft verwittert oder zerfliesst. Die Untersuchung erstreckte sich diesmal auf wasserhaltige Haloidsalze und führte zu den nachstehend im Auszuge mitgetheilten Ergebnissen.

Chlorcalcium mit 5 bis 6 Molekülen Wasser hat bei 16° die relative Spannung 0.12, mit 3 bis 4 Molekülen Wasser die relative Spannung 0.08, mit 2 Molekülen Wasser die Spannung 0.012, und das Salz $CaCl_2 + H_2O$ liess selbst in monatelangen Versuchen gar keine Dissociationsspannung erkennen. Das Verhalten des Wassers wird deshalb durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\underbrace{\underbrace{CaCl_2 + H_2O}_{+\,H_2O}}_{+\,H_2O} + 2\,H_2O\,.$$

Die Spannung der gesättigten Lösung des Chlorcalciums betrug 0.34 bei 16°, so dass bei gewöhnlicher Temperatur das Chlorcalcium nur dann aufhören muss zu zerfliessen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Luft weniger als 34 pCt. beträgt, was bekanntlich sehr selten einmal vorkommt. Die Verwitterung des krystallisirten Salzes ist nur möglich in einer Atmosphäre von weniger als 12 pCt. Feuchtigkeit.

Chlormagnesium zeigte anfangs eine relative Spannung von 0.012 bis 0.016, die nach dem Verluste des fünften und sechsten Wassermoleküls auf 0.0013 herabging und weitere Abstufungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht erkennen liess. Vorläufig ist nur die Unterscheidung der Wassermoleküle nach der Formel

$$\underbrace{MgCl_2 + 4\,H_2O}_{+\,2\,H_2O}$$

berechtigt. Die relative Spannung der gesättigten Lösung betrug 0.27.

Chlorkobalt lässt 4 Moleküle Wasser mit der relativen Spannung 0.20 verdunsten, dann wird die Dissociation eine minimale, so dass sich die Formel ergiebt:

$$\underbrace{CoCl_2 + 2H_2O}_{+ 4H_2O}$$

Bromnatrium lässt alles Krystallwasser mit der relativen Spannung 0.26 verdunsten und bedingt deshalb keine Abweichung von der gewöhnlichen Formel $Na_2Br_2 + 4H_2O$.

Krystallisirtes Jodnatrium ergab wegen der freiwilligen Umsetzung in Mehrfachjodnatrium bis jetzt keine constanten Spannungswerthe.

Manganchlorür verliert die Hälfte seines Wassers mit der relativen Spannung 0.18 und lässt dann im Rückstande noch einen wesentlichen Unterschied in der Festigkeit beider Wassermoleküle erkennen, so dass es die Formel

$$\left.\underbrace{MnCl_2 + H_2O}_{+ H_2O}\right\} + 2H_2O$$

erhalten muss. Die gesättigte Salzlösung hat bei 9° die relative Spannung 0.50.

Chlorbaryum verliert das zweite Wassermolekül mit der relativen Spannung 0.03, das erste mit der geringeren von 0.005, so dass dem Salze die Formel

$$\underbrace{BaCl_2 + H_2O}_{+ H_2O}$$

zukommt. Bei einer durchschnittlichen Temperatur von 19° ergab die gesättigte Chlorbaryumlösung die relative Spannung 0.89.

---

27. M. Nencki und N. Sieber: Venöse Hämoglobinkrystalle.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich sind die aus verschiedenen Blutarten dargestellten Hämoglobinkrystalle Krystalle des arteriellen Blutes, des sogenannten Oxyhämoglobins, die die charakteristischen zwei Absorptionsstreifen im Spectrum zwischen D und E geben. Ob das venöse Hämoglobin, das im Spectrum nur den einen Absorptionsstreifen zeigt, im krystallinischen Zustande erhältlich sei, ist bis jetzt bezweifelt worden. Wenigstens hat bis jetzt noch Niemand Krystalle des reducirten, venösen Hämoglobins dargestellt und isolirt. Wir haben nun gefunden, dass aus faulendem Blute, auf ähnliche Weise wie das Oxyhämoglobin, leicht auch das venöse Hämoglobin in krystallinischem Zustande in

beliebiger Menge erhältlich ist. Folgendes Verfahren hat sich uns bei wiederholten Darstellungen als das zweckmässigste erwiesen: Reine, umkrystallisirte Oxyhämoglobinkrystalle aus Pferdeblut werden in der nöthigen Menge lauwarmen Wassers gelöst, die Lösung mit einigen Cubikcentimetern faulenden Blutes versetzt, sodann in einer Flasche, die mit einem gut schliessenden, doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, durch dessen Bohrungen das Zu- und Ableitungsröhrchen hindurchgehen, durch anhaltenden Wasserstoffstrom von der Luft befreit. Das Zu- und Ableitungsröhrchen werden noch während der Wasserstoffdurchleitung zugeschmolzen und die Flasche bei 20—25° circa 8—14 Tage lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist auch die geringste Spur von Sauerstoff durch die Bacterien verbraucht worden. Die Flüssigkeit zeigt eine schön violettrothe Farbe und enthält nur reducirtes Hämoglobin. Jetzt wird die Lösung auf 0° abgekühlt, die Spitze des Ableitungsröhrchens mit Kautschuk überzogen und das andere Ende des Kautschukschlauches in abgekühlten, absoluten Alkohol eingetaucht. Die Flasche durch Einstellen in lauwarmes Wasser gelinde erwärmt, die Spitze im Kautschukschlauch abgebrochen und durch wechselndes Abkühlen und Erwärmen der Flasche so viel Alkohol eingesogen, dass die Lösung circa 25 pCt. davon enthält. Hierauf wird das andere Ende des Kautschukschlauches mit Klemmschrauben und Glaspfropfen verschlossen und die Lösung bei 5—10° stehen gelassen. Nach 12—24 Stunden ist das venöse Hämoglobin in schönen, glitzernden Tafeln und Prismen auskrystallisirt. Sofort bei 0° in der Mutterlauge mikroskopirt, erscheinen die Krystalle als grösstentheils sechsseitige Tafeln, von denen manche die Grösse von 2—3 mm erreichen. Im Mikrospectralapparate zeigt jeder Krystall nur den einen Streifen des reducirten Hämoglobins. Die prismatischen Krystalle sind doppelbrechend. Die Farbe der grösseren Tafeln ist eine schön violettrothe, die kleineren, dünnen Täfelchen erscheinen bei durchfallendem Lichte grünlich. Gegen Wärme und Sauerstoff sind die Krystalle äusserst empfindlich. Bei Zimmertemperatur zerfliessen sie rasch und ebenso rasch verlieren sie ihre violette Färbung und zeigen im Mikrospectralapparat die zwei Streifen des Oxyhämoglobins. In absolutem Alkohol halten sie sich, wenigstens was die Form betrifft, unverändert. Wir haben sie in Kohlensäureatmosphäre bei Luftabschluss filtrirt, doch ist uns dabei stets ein Theil in Oxyhämoglobin übergegangen. Wie einerseits die Bacterien das beste Mittel sind zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs, so ist andererseits ein Krystall des venösen Hämoglobins mit das empfindlichste Reagens auf freien Sauerstoff. Hat man die Hämoglobinlösung zu früh mit Alkohol versetzt, noch bevor die Bacterien die letzte Spur von Sauerstoff verzehrt haben, so kann man sicher sein, neben den Krystallen des venösen Hämoglobins auch die des arteriellen zu finden. Ausser durch die Farbe und das spectro-

skopische Verhalten unterscheiden sich die beiden Hämoglobine des Pferdeblutes auch durch die Form. Wir haben stets das Oxyhämoglobin in langen, vierseitigen Säulen, das venöse Hämoglobin in dünnen, sechsseitigen Tafeln erhalten, auch ist das letztere in Wasser leichter als das arterielle löslich. Wir beabsichtigen, so lange die kalte Jahreszeit anhält, das venöse Hämoglobin anderer Blutarten zu untersuchen. Vielleicht, dass durch Analysen der reinen, venösen Hämoglobinkrystalle sich die Menge des bei ihrer Umwandlung in das Oxyhämoglobin aufgenommenen Sauerstoffs direct wird bestimmen lassen.

Schliesslich bemerken wir, dass einfach aus Pferdeblut, das in gut verschlossenen oder zugeschmolzenen Gefässen gefault ist, durch Zusatz von Alkohol und mehrstündiges Stehen bei Temperaturen unter 0° C. das darin vorhandene venöse Hämoglobin sich als ein dicker Krystallbrei ausscheidet.

Bern, im Januar 1886.

28. W. v. Miller und J. Spady: Zur Abhandlung des Hrn. Alfred Einhorn: »Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe, welcher die Aldehydgruppe im Pyridinkern enthält«.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Unter obigem Titel hat Hr. A. Einhorn [1]) eine Reihe von Verbindungen beschrieben, über welche auch wir [2]) berichtet haben. Hr. Einhorn hat mit seiner Publication sehr geeilt auf einen Vorschlag hin, in welchem unsere Verbindungen beschrieben wurden, um sich uns gegenüber die Gleichzeitigkeit und Unabhängigkeit seiner Untersuchungen zu wahren.

Es wird aber jedem Leser der beiden Abhandlungen aufgefallen sein, dass in den Eigenschaften der beiderseits dargestellten Verbindungen merkwürdige Verschiebungen statt gefunden haben. Während das Einwirkungsproduct von Chloral und Chinaldin, welches wir erhalten haben, ein Molekül Wasser enthält, welches selbst bei 140° nicht entweicht, und es wahrscheinlich macht, dass eine Hydroxyverbindung vorliegt, welche beim späteren Verseifen durch Wasseraustritt eine Säure mit doppelter Kohlenstoffbindung liefert, ist dasselbe Einwir-

[1]) Diese Berichte XVIII, 3465.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3402.

kungsproduct nach Einhorn wasserfrei, so dass er es direct für ein Trichloräthylidenchinolin hält und auch die hierfür treffende Constitutionsformel aufstellt.

Die aus diesem Chlorproduct durch Kochen mit kohlensaurem Kalium entstehende chlorfreie Säure bezeichneten wir als Chinolin-Py (α)-acrylsäure, denn für diese Zusammensetzung sprechen ihre Eigenschaften und die analytischen Zahlenwerthe. Sie war wasserfrei.

Hr. Einhorn indess bekam beim Verseifen seines Chlorproductes mit alkoholischem Natrium wider seine Erwartung keine Chinolylacrylsäure, sondern eine andere Säure, die sich davon um das Plus eines Moleküls Wasser unterscheidet und da dieses Wasser selbst bei 160° nicht entweicht, so getraut sich Hr. Einhorn nicht, der Säure eine Constitutionsformel zu geben.

Der Chinolin- (Py) α-aldehyd endlich, der bei der Oxydation unserer Chinolinacrylsäure vorauszusehen war und den wir auch alsbald erhielten, schmilzt bei 70—71° und seine Reinheit wurde sowohl durch seine einheitliche krystallinische Beschaffenheit, sowie durch die gut stimmenden analytischen Zahlen bewiesen.

Hr. Einhorn fand für denselben Aldehyd den Schmelzpunkt bei 104°, also einen Schmelzpunkt der fast zusammenfällt mit dem, welchen der eine von uns mit Hrn. Kinkelin für den Chinaldinaldehyd gefunden hatte[1]). Die Zusammensetzung seines Aldehyds hat Hr. Einhorn nur durch die Analyse eines Platindoppelsalzes festgestellt.

Bei der so grossen Verschiedenheit von Körpern, die im Wesentlichen auf gleichem Wege gewonnen wurden, schien es uns zunächst nothwendig, die Schmelzpunkte und die analytischen Zahlen der von uns dargestellten Verbindungen noch einmal auf's Genaueste zu controliren.

Wir setzen im Folgenden die neu angestellten Analysen neben die im vorigen Hefte dieser Berichte von uns publicirten.

1. Einwirkungsproduct von Chloral auf Chinaldin.

I. 0.2540 g Substanz gaben 0.3756 g AgCl.
II. 0.3285 g Substanz gaben 0.4857 g AgCl.

	Berechnet f. $C_{13}H_8NCl_3 + H_2O$	Früher gefunden	Jetzt gefunden I.	Jetzt gefunden II.	
C	49.63	49.69	—	—	pCt.
H	3.45	3.63	—	—	»
N	4.83	4.95	—	—	»
Cl	36.62	36.70	36.63	36.60	»

[1]) Diese Berichte XVIII, 3237.

2. Chinolin-(Py) α-acrylsäure.

0.1980 g Substanz gaben 0.5225 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.

0.1800 g Substanz gaben 12.5 ccm Stickstoff bei t = 22° C. und bei 701 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_9NO_2$	Früher gefunden	Neuerdings gefunden
C	72.36	71.88	71.97 pCt.
H	4.52	5.01	4.85 »
N	7.04	7.55	7.28 »

3. Chinolin-(Py) α-aldehyd.

Hier glaubten wir von einer Wiederholung der Analysen Abstand nehmen zu dürfen, da einerseits die von uns mitgetheilten Zahlen des freien Aldehyds sehr gut mit der Theorie stimmen, andererseits von Hrn. Einhorn der Aldehyd selbst nicht analysirt wurde und also auch keine Vergleichung von Zahlen möglich gewesen wäre. Dagegen haben wir uns von der Richtigkeit des von uns angegebenen Schmelzpunktes noch einmal überzeugt, indem wir den Aldehyd aus Petroläther, dann nach den Angaben des Hrn. Einhorn aus heissem Wasser umkrystallisirten und zwar unter oftmaliger Abänderung der Bedingungen. Aber der Schmelzpunkt blieb bei 70—71°, also um 33° niedriger, als ihn Hr. Einhorn angiebt.

Nachdem wir uns so von der Zuverlässigkeit unserer Angaben überzeugt hatten, konnten wir uns nur noch denken, dass die (scheinbar allerdings unwesentlichen) Abänderungen in den Darstellungsbedingungen, welche Hr. Einhorn eingehalten hatte, seine von den unseren abweichenden Resultate bewirkt habe. Wir haben daher, behufs Vergleichung, die Versuche des Hrn. Einhorn nach seinen Angaben wiederholt.

Einwirkung von Chloral auf Chinaldin.

Wir verwendeten reines Chinaldin vom Siedepunkt 238—240°, brachten dazu die berechnete Menge Chloral und da es Hr. Einhorn als vortheilhaft vorschreibt, auch etwas Chlorzink. Diese Zuthat von Chlorzink zeigte sich aber wenig vortheilhaft. Denn obwohl wir über Wasserbadtemperatur nicht hinausgingen, trat doch unter starkem Aufschäumen Verharzung ein und schon nach 1/4 Stunde schien alles in eine kohlige Masse verwandelt. Diese Masse enthielt indess das gesuchte Product. Die Reinigung mit absolutem Alkohol ist schwierig, dagegen erhält man durch Auskochen mit Petroleumäther sofort weisse Krystalle, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem

Alkohol den Schmelzpunkt 146—147° C. zeigten und analysenrein waren. Bei 100° getrocknet lieferten sie folgende Resultate:

0.2650 g Substanz gaben 0.3930 g AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$	Gefunden	Einhorn
Cl	36.62	36.71	39.31 pCt.

Also auch nach der Methode des Herrn Einhorn ergiebt sich ein Condensationsproduct, wie wir es gefunden haben.

Die Verseifung dieses Körpers nahmen wir jetzt nicht mit kohlensaurem Kalium vor, wobei, wie erwähnt, eine fast farblose Lösung entsteht, sondern nach den Angaben des Herrn Einhorn mit Natronlauge in verdünnter alkoholischer Lösung. Dabei trat eine gelbbraune Färbung ein und die Krystalle, welche allerdings beim Eindampfen des Reactionsproductes erhalten wurden, waren so mit Schmieren verunreinigt, dass wir davon Abstand nahmen, auf diesem Wege zur reinen Säure zu gelangen. Die concentrirte Lösung wurde vielmehr mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von etwas Säure zunächst Verunreinigungen gefällt. Dann wurde vorsichtig neutralisirt und so die freie Säure abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir dieselbe in noch schwach gefärbten Nadeln, die wir bei 110° bis zum constanten Gewicht trockneten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2205 g gaben 0.5885 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.

0.2730 g gaben 19.5 ccm Stickstoff bei t = 20° C. und b = 707 mm.

	Ber. für $C_{12}H_9NO_2$	Gefunden	Einhorn
C	72.36	72.78	65.77 pCt.
H	4.53	4.96	5.17 »
N	7.04	7.62	— »

Also auch hier wird nach der Methode des Hrn. Einhorn, genau so wie nach der unseren, die von uns bereits mitgetheilte und beschriebene Chinolinacrylsäure, und zwar ohne Wassergehalt gefunden.

Das analytische Ergebniss des Hrn. Einhorn wäre allerdings, wenn es sich nicht als unrichtig erwiesen hätte, auffallend gewesen, so aber dürfen wir die Säure getrost als Chinolin-(Py) α-acrylsäure ansprechen.

Da diese Säure von Hrn. Einhorn in gleicher Weise wie von uns in Chinolinaldehyd übergeführt wurde, so brauchten wir die Darstellung nicht mehr zu wiederholen und begnügten uns, den Aldehyd aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukrystallisiren und auf eine allenfallsige Veränderung des Schmelzpunktes zu achten. Wie schon erwähnt, sind wir in der Lage auch hier unsere früheren Angaben auf-

recht zu erhalten und können wir den von Hrn. Einhorn angegebenen Schmelzpunkt nicht bestätigen.

Wir wollen nun die von uns mitgetheilten Reactionen in der in unserer letzten Mittheilung angedeuteten Richtung weiter verfolgen und haben inzwischen das Einwirkungsproduct des Cincholepidins (Siedep. 256—258°) auf Chloral näher untersucht und analysirt. Auch hier ergab sich das entsprechende Condensationsproduct von der Formel $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 175°, eine Chlorbestimmung ergab:

0.2612 g Substanz gaben 0.3967 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$		Gefunden
Cl	36.62	36.81 pCt.

München, Laboratorium der k. techn. Hochschule.

---

29. J. Guareschi: Ueber α-Chlorphtalsäure.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch partielle Oxydation einer Lösung des bei 107° schmelzenden krystallisirten Dichlornaphtalins in Essigsäure erhielt ich eine neue Chlorphtalsäure.

Man erhitzt zu dem Zwecke auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit vollständig grün wird. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich nur eine kleine Menge von Dichlornaphtalin neben geringen Spuren eines Chinons aus. Die grüne Flüssigkeit hinterliess nach Filtration und Eindampfen einen Rückstand, welcher, in Wasser gelöst, mit Soda übersättigt und filtrirt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ausgezogen wurde.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt nunmehr die Hälfte des Chlorgehalts des Dichlornaphtalins. Der Aether gab nach der Verdunstung einen Rückstand, dessen wässrige Lösung, mit Thierkohle entfärbt, die neue Chlorphtalsäure lieferte. Die Analyse desselben stimmte auf die Zusammensetzung $C_6H_3Cl{<}\begin{matrix}COOH\\COOH.\end{matrix}$

Die Säure krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, seidenartigen, bei 184° schmelzenden Nadeln. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 2.16 Theile der Säure.

Sie löst sich in Alkohol und Aether. Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt geht sie in ein Phtaleïn über, welches in Kalilauge mit schön violetter Färbung löslich ist.

Das Silbersalz wird als ein mikrokrystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag erhalten. Das Orthochlorphtalsäureanhydrid sublimirt in farblosen, bei 122—123° schmelzenden Nadeln.

Die Kenntniss dieser Säure ist oft sehr wichtig, denn sie wird benutzt, um die α-Stellung in einigen Naphtalinderivaten zu bestimmen. (Die bei 148° schmelzende Chlorphtalsäure enthält nothwendiger Weise das Chlor in β-Stellung.)

Nach derselben Methode stellte ich durch Einwirkung von Chromsäure auf das bei 130—131° schmelzende Dibromnaphtalin die entsprechende bei 176—178° schmelzende Bromphtalsäure dar.

Die Arbeit wird in extenso in den Atti della Regia accademia delle Scienze di Torino veröffentlicht.

Turin, Universität, 11. Januar 1886.

30. E. Nölting: Notizen.

(Vorgetragen von Hrn. O. Witt.)

1. Ueber α-Jodnaphtalin.

Die einzige bis jetzt veröffentlichte Darstellungsweise des α-Jodnaphtalins beruht, meines Wissens, auf der Einwirkung von Jod auf Quecksilberdinaphtyl[1]). Ich habe schon seit mehreren Jahren in meinem Laboratorium dieses Präparat aus Diazonaphtalinsulfat und Jodwasserstoffsäure mit gutem Erfolge darstellen lassen. Dabei stellte sich aber heraus, dass ein Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure vermieden werden muss, sonst bildet sich durch den reducirenden Einfluss der Säure Naphtalin. Selbst fertig gebildetes Jodnaphtalin wird durch Kochen mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure quantitativ in Naphtalin übergeführt. Zur Darstellung des Jodnaphtalins braucht man übrigens nicht fertig gebildete Jodwasserstoffsäure anzuwenden, es genügt, wie Sandmeyer es für Jodbenzol angiebt, Diazonaphtalinsulfat in saurer Lösung mit Jodkalium zu kochen.

[1]) Otto, Ann. Chem. Pharm. 147, 173.

Die Jodverbindungen des Benzols, Toluols und Metaxylols sind beständiger; sie werden von Jodwasserstoffsäure beim Siedepunkte derselben noch nicht angegriffen. Auch beim Erhitzen der Diazoverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe, selbst mit einem grossen Ueberschuss Säure, wird nur die Jodverbindung, neben etwas Phenol, aber kein Kohlenwasserstoff gebildet.

II. Ueber Trinitrometakresol.

Ich habe Trinitrometakresol gemeinschaftlich mit E. von Salis aus Metakresol dargestellt[1]). Es lässt sich auch mit Leichtigkeit aus Metatoluidin durch Diazotiren und Erwärmen der Diazoverbindung mit Salpetersäure erhalten. Die drei Toluidine verhalten sich demnach den drei Kresolen ganz analog; aus den Ortho- und Paraverbindungen erhält man in beiden Fällen Dinitrokresole, aus der Metaverbindung dagegen Trinitrokresol.

III. Identität von Isorcin und Cresorcin.

Das Isorcin[2]) wurde von Blomstrand und Hakansson aus der Toluoldisulfonsäure, $C_6H_3\{^{CH_3}_{(SO_3H)_2}\ ^{(1)}_{(2.4)}$, durch Schmelzen mit Kali erhalten. Seiner Bildung nach sollte es, worauf mehrfach, besonders von Nevile und Winther[3]) hingewiesen worden ist, mit dem Cresorcin von Knecht[4]) identisch sein, jedoch differiren die Angaben der genannten Forscher in mancher Beziehung. Isorcin schmilzt wasserhaltig bei 95° wasserfrei bei 87—88°, Cresorcin bei 102°, oder nach Nevile und Winther und Wallach in ganz reinem Zustande bei 104—105°. Ich habe zu verschiedenen Malen Isorcin darstellen lassen, das Product zeigte die von Blomstrand und Hakansson angegebenen Eigenschaften, aber einen unregelmässigen Schmelzpunkt und war, allem Anschein nach, unrein. Die Ausbeuten waren immer sehr gering; neben Schmieren bildeten sich stets auch reichliche Mengen Salicylsäure. Hrn. Weingaertner ist es endlich gelungen, Isorcin rein zu erhalten, wenn auch in geringer Ausbeute; es stimmt alsdann sowohl in Schmelzpunkt wie allen anderen Eigenschaften mit Cresorcin vollständig überein.

Zur Reinigung des rohen Isorcins wurde dasselbe in wässeriger Lösung mit Calciumcarbonat gekocht, wobei der grösste Theil der Salicylsäure als unlösliches Kalksalz abgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether ab-

[1]) Diese Berichte XV, 1858.
[2]) Diese Berichte V, 1084.
[3]) Diese Berichte XV, 2982.
[4]) Diese Berichte XV, 298. Ann. Chem. Pharm. 215. 91.

destillirt und der Rückstand mehrfach aus Chloroform, in dem die Salicylsäure unlöslich ist, umkrystallisirt. Man erhält es endlich in kleinen, bei 102—104° schmelzenden Nadeln, die in jeder Beziehung das gleiche Verhalten wie Cresorcin zeigen (Fluoresceïnreaction, Verbindungen mit Diazokörpern u. s. w.).

Zur Darstellung von Cresorcin ist die Methode nicht zu empfehlen; man erhält es dagegen leicht und mit guter Ausbeute aus dem Amidoorthokresol, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OH & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$, welches selbst ohne jegliche Schwierigkeit aus Orthotoluidin zu gewinnen ist[1]).

IV. Ueber die Nitrirung von Benzylchlorid.

Ich habe in diesen Berichten (XVII, 385) vor einiger Zeit angegeben, dass das flüssige Oel, welches man bei der Nitrirung von Benzylchlorid erhält, bei der Oxydation neben etwas Paranitrobenzoësäure Orthonitrobenzoësäure liefert, also Orthonitrobenzylchlorid enthalten muss. Hr. Dr. M. Abelli hat mir daraufhin mitgetheilt, dass er diese Thatsache ebenfalls festgestellt und bereits früher in der Gazzetta Chimica Italiana XIII (1883), S. 97 publicirt hatte. Hr. Abelli hat daneben auch Metanitrobenzoësäure erhalten, während mir die Auffindung derselben nicht gelungen war. Ich bedaure, die betreffende Arbeit übersehen zu haben, anderenfalls hätte ich natürlich meine Notiz nicht veröffentlicht.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

---

31. E. Nölting und O. Kohn: Ueber Xylidinsulfonsäuren.

(Vorgetragen von Hrn. O. Witt.)

Gelegentlich der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über die Xylidine[2]) sind auch einige Versuche über die Sulfonsäuren derselben angestellt worden, deren Resultate in den Sitzungsberichten der Société Industrielle von Mülhausen schon im Jahre 1883 kurz mitgetheilt worden sind. Von Jacobsen und Ledderboge[3]) ist damals eine Arbeit über die Sulfonsäure des Metaxylidins erschienen. Wir werden demnach hier nur diejenigen bei unserer Untersuchung

[1]) Nölting und Collin, diese Berichte XVII, 268.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2664, 2668.
[3]) Diese Berichte XVI, 193.

derselben erhaltenen Thatsachen mittheilen, welche die Arbeiten der genannten Herren ergänzen und nur die Derivate des Paraxylidins etwas näher beschreiben.

Sulfonsäure des Metaxylidins, $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2 & (1.3)\\ NH_2 & (4)\\ SO_3H & (6).\end{cases}$

Wir erhielten dieselbe wie Jacobsen und Ledderboge:

1) durch Sulfoniren von Metaxylidin;

2) durch Nitriren von Metaxylolsulfonsäure $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2 & (1.3)\\ SO_3H & (4)\end{cases}$ und nachherige Reduction.

Ein genauer Vergleich der Eigenschaften der beiden Säuren und ihrer Derivate, sowie ihre Ueberführung in Bromxylolsulfonsäuren, die sich als identisch erwiesen, bestätigte die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen.

Wir haben Metaxylidin unter verschiedenen Bedingungen sulfonirt, mit mehr oder weniger rauchender Säure bei höherer oder niedrigerer Temperatur, sowie durch Erhitzen des sauren Sulfates nach Nevile und Winther; es ist uns aber nicht gelungen, die Bildung einer Isomeren zu beobachten.

Die Eigenschaften der freien Säure und des Natriumsalzes stimmen mit den von Jacobsen und Ledderboge beobachteten überein, im Baryumsalze fanden wir dagegen nicht 1, sondern 2 Moleküle Wasser (berechnet 6.28 pCt., gefunden 6.66 pCt.).

Die Xylidinsulfonsäure ist sehr beständig; erst durch längeres Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° wird die Sulfogruppe eliminirt und Xylidin regenerirt. Hr. Grevingk hat den Versuch mit einer gewissen Menge der aus Xylolsulfonsäure erhaltenen Säure angestellt und das daraus abgeschiedene Xylidin mit Sicherheit als α-Metaxylidin (1.3.4) charakterisirt.

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden sämmtlich mit Säuren, die nach den zwei Methoden erhalten waren, angestellt und die Identität der verschiedenen Derivate constatirt.

Diazoxylolsulfonsäure, $C_6H_2\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_3 & (3)\\ N=N & (4)\\ SO_3 & (6).\end{cases}$

Amidoxylolsulfonsaures Natrium wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, 1 Molekül Natriumnitrit hinzugefügt und die durch Eis gekühlte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Die Diazosäure fällt als feiner, weisser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit wenig Wasser, sodann

mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dieselbe ist in Wasser schwer löslich; bei niedriger Temperatur ist sie beständig, dagegen tritt beim Erwärmen auf 60—70° Stickstoffentwickelung ein. Trocken erhitzt verpufft sie unter Hinterlassung einer feinen, porösen Kohle.

	Berechnet	Gefunden
N	13.20	13.36 pCt.

Mit Phenolen und Aminen reagirt sie wie Diazobenzolsulfonsäure unter Bildung von Azofarbstoffen; z. B. mit β-Naphtol erhält man Sulfoxylolazo-β-naphtol $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)N{=}N{-}C_{10}H_6OH$.

Die freie Säure bildet grüne, metallisch glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind; das Natriumsalz rothe Blättchen, die sich schon in kaltem Wasser lösen; das Baryumsalz ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem nur wenig löslich.

	Berechnet für $\left[C_6H_2\begin{cases}N{=}N{-}C_{10}H_6OH\\(CH_3)_2\\SO_3\end{cases}\right]_2Ba$	Gefunden
Ba	16.17	16.29 pCt.

Seide und Wolle werden auf saurem Bade in sehr gelblichem Ponceau angefärbt.

Durch Erhitzen der Diazosäure mit concentrirtem Bromwasserstoff erhält man die

Bromxylolsulfonsäure, $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2 & (1.3)\\SO_3H & (4)\\Br & (6)\end{cases}$

in weissen, in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen.

Das Baryumsalz, $[C_6H_2(CH_3)_2Br(SO_3)]_2Ba + H_2O$, krystallisirt in kleinen Schuppen und ist in kaltem Wasser ebenfalls leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
H_2O-Verlust bei 150°	2.63	2.35 pCt.
Ba im wasserfreien Salze	20.60	20.57 »

Das Chlorid, $C_6H_2(CH_3)_2Br.SO_2Cl$, mit Ammoniak behandelt, geht in Amid, $C_6H_2(CH_3)_2Br.SO_2NH_2$, über, welches aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 189—190° schmelzenden Prismen erhalten wird.

	Berechnet	Gefunden
Br	30.30	30.16 pCt.
S	12.12	12.15 »

Durch Behandeln dieser bromirten Säure mit Natriumamalgam wird Metaxylolsulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$ (1. 3. 4), erhalten, wodurch die oben für Amidoxylolsulfonsäure gegebene Stellung be-

wiesen ist. Die Bromxylolsulfonsäure muss mit der von Weinberg[1]) sowohl aus Xylolsulfonsäure wie aus Bromxylol erhaltenen identisch sein, wenn auch der von uns gefundene Schmelzpunkt des Sulfamids um 4° niedriger liegt.

Bromxylidinsulfonsäure, $C_6H\begin{cases}(CH_3)_2 & (1.3)\\ NH_2 & (4)\\ SO_3H & (6)\\ Br & (5?).\end{cases}$

Xylidinsulfonsäure wurde in Natronlauge gelöst, zwei Atome Brom ebenfalls in Alkali gelöst zugegeben und die Flüssigkeit angesäuert[2]). Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_2\begin{cases}CH_3)_2\\ NH_2\\ SO_3Na\end{cases} + 5\,NaBr + NaBrO_3 + 9\,HCl =$$

$$3\,C_6H\begin{cases}(CH_3)_2\\ NH_2\\ SO_3H\\ Br\end{cases} + 9\,NaCl + 3\,H_2O + 3\,HBr.$$

Die abfiltrirte Bromxylidinsulfonsäure wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt und so in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol unlöslich, in siedendem Wasser löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Br	28.57	20.39 pCt.

Dieselbe Säure erhielten wir auch durch Einwirkung von Bromwasser oder Brom in Eisessig gelöst auf Xylidinsulfonsäure. Ein zweites Bromatom einzuführen gelang nicht; bei weiterer Bromirung wird die Sulfogruppe zum Theil abgespalten und es bilden sich wahrscheinlich bromirte Xylidine, die wir nicht näher untersucht haben. Das Brom nimmt wahrscheinlich die Stelle 5 ein; zum Amid tritt es ja immer in Ortho oder Para; uns ist wenigstens kein Fall bekannt, wo ein Halogen zu einer Amidogruppe in Metastellung tritt, wenn noch eine Orthostellung frei ist.

Sulfonsäuren des Paraxylidins.

Dieselben wurden einerseits durch Sulfoniren von Paraxylidin, andererseits durch Nitriren von Paraxylolsulfonsäure und nachherige Reduction dargestellt. Man erhält auf diesen beiden Wegen verschiedene Producte.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1062.

[2]) Bromirungen lassen sich in sehr vielen Fällen bequem nach dieser Methode ausführen.

Paraxylidinsulfonsäure, $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2 & (1.4)\\ NH_2 & (2)\\ SO_3H & (5).\end{cases}$

Dieselbe ist von Witt [1]) aus technischem Xylidin isolirt und kürzlich beschrieben worden. Wir haben reines Paraxylidin unter verschiedenen Bedingungen sulfonirt und stets nur die gleiche Säure erhalten, sei es dass wir rauchende Schwefelsäure bei niedriger Temperatur oder gewöhnliche bei höherer anwendeten. Unter Anderem haben wir zum Beispiel 50 g Paraxylidin mit 45 g Schwefelsäure von 66° Bé. während 5—6 Stunden auf 230° erhitzt und in bekannter Weise in das Baryum- und Natriumsalz übergeführt.

Das Natriumsalz, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)(SO_3Na)$, bildet sehr charakteristische kleine weisse Blättchen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Na	10.32	10.40 pCt.

Das Baryumsalz, $[C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_3SO_3]_2Ba + 7H_2O$, bildete ebenfalls in Wasser leicht lösliche Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	19.00	18.27 pCt.
Ba (für das wasserfreie Salz)	25.51	24.93 »

Für $6\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser würden sich 17.88 pCt. berechnen.

Diazoparaxylolsulfonsäure, $C_6H_2\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_3 & (4)\\ N{=}N & (2)\\ \\ SO_3 & (5),\end{cases}$

wird in gleicher Weise wie diejenige der Metaxylidinsulfonsäure erhalten; sie bildet gelblich weisse bei gewöhnlicher Temperatur beständige Blättchen, die sich mit Wasser bei 60—70° zersetzen und beim Erhitzen verpuffen.

	Berechnet	Gefunden
N	13.2	13.54 pCt.

Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff wird die Diazoverbindung leicht übergeführt in

Bromparaxylolsulfonsäure, $C_6H_2\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_3 & (4)\\ Br & (2)\\ SO_3H & (5).\end{cases}$

Das Baryumsalz, $[C_6H_2(CH_3)_2BrSO_3]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen weissen Blättchen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2664.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.10	5.03 pCt.

Das Chlorid bildet aus Benzol oder Ligroin krystallisirt kleine, weisse bei 77—78° schmelzende Prismen.

Das Amid, $C_6H_2(CH_3)_2Br.SO_2NH_2$, krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in kleinen, weissen bei 200—201° schmelzenden Blättchen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in siedendem Wasser, Benzol und Chloroform.

	Berechnet	Gefunden
S	12.12	12.40 pCt.

Durch Bromiren der Paraxylidinsulfonsäure gelang es nicht eine bromirte Säure zu erhalten, sondern wie bei der Sulfanilsäure wird sofort Schwefelsäure abgespalten. Bei Anwendung von nur einem Molekül Brom bildet sich schon Dibromxylidin, während etwa die Hälfte der Säure unverändert bleibt. Bei Anwendung von zwei Molekülen Brom erhält man es so zu sagen quantitativ. Wendet man aber mehr Brom an, so bilden sich daneben ölige Producte und die Reinigung des Dibromxylidins wird erschwert. Am besten erhält man es, wenn man zu dem Natronsalz der Sulfosäure in wässeriger Lösung die theoretische Menge eines Gemisches von 5 NaBr und $NaBrO_3$ (mit anderen Worten 2 Moleküle Brom in alkalischer Lösung) hinzusetzt und sodann ansäuert. Das Dibromparaxylidin krystallisirt aus Ligroïn in schönen, weissen Nadeln, die bei 65° schmelzen. Es bildet ein aus Salzsäure in Nadeln gut krystallisirendes Chlorhydrat; dasselbe kann zur Reinigung der Base benutzt werden, wenn dieselbe durch die oben erwähnten öligen Producte verunreinigt ist. Die Base ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroïn u. s. w. Dasselbe Dibromxylidin erhält man aus Paraxylidin und der theoretischen Menge Bromürbromat in saurer Lösung, oder aus Paraxylidin und zwei Molekülen Brom in Eisessig. Die Zusammensetzung ergiebt sich aus der Darstellung; eine Stickstoffbestimmung bestätigte dieselbe.

Ber. für $C_6H(CH_3)_2Br_2(NH_2)$		Gefunden
N	5.02	5.42 pCt.

Constitution der Xylidinsulfonsäure.

Durch Oxydation mit Chromsäure liefert die Paraxylidinsulfonsäure ganz glatt Paraxylochinon (1 g aus 2 g Säure). Hierdurch und durch die Elimination der Sulfogruppe bei der Einwirkung des Broms scheint uns bewiesen, dass dieselbe zum Amid die Parastellung einnimmt.

Die oben beschriebene Bromxylolsulfonsäure ist allem Anschein nach identisch mit derjenigen, die Jacobsen durch Sulfoniren von

Bromparaxylol erhielt. Die Sulfogruppe tritt also in diesem Falle auch in Parastellung zum Brom.

Paraxylidinsulfonsäure, $C_6H_2\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_3 & (4)\\ SO_3H & (2)\\ NH_2 & (6).\end{cases}$

Paraxylolsulfonsäure wurde mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt (1 Theil mit $2^1/_2$ Theilen Salpetersäure) und die überschüssige Säure schliesslich abgedampft. Die Nitrosäure wurde nicht weiter untersucht, sondern direct mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Die Amidosäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.22	8.43 pCt.
N	6.37	6.31 »

Die Salze sind leicht löslich.

Mit Chromsäure liefert sie keine Spur Xylochinon, ist also jedenfalls von der aus Paraxylidin erhaltenen verschieden. In den Mutterlaugen fand sich eine geringe Menge einer leicht löslichen Säure, die Chinon ergab und wohl mit der aus Paraxylidin dargestellten identisch ist.

Durch Behandeln dieser Xylidinsulfonsäure mit Brom erhält man eine einfach bromirte Säure, selbst bei Anwendung von zwei Molekülen Brom, nimmt man einen grösseren Ueberschuss, so bilden sich schmierige Producte, aus denen man durch Destillation mit Wasserdampf kein bromirtes Xylidin, sondern nur einen in gelben Nadeln krystallisirenden, bei 106—107° schmelzenden Körper erhält, der seinem Geruche nach ein bromirtes Chinon zu sein scheint.

Die Bromxylidinsulfonsäure, $C_6H(CH_3)_2Br(NH_2)SO_3H$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, lässt sich aber aus siedendem in kleinen, weissen Blättchen erhalten.

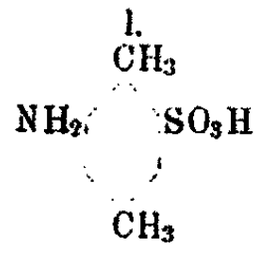
Die Analyse des Kaliumsalzes, $C_6H(CH_3)_2Br(NH_2)SO_3K$, ergab:

	Berechnet	Gefunden
K	12.23	12.30 pCt.

Constitution der Xylidinsulfonsäure.

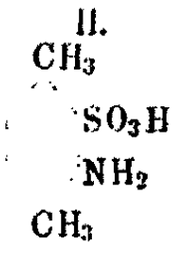
Der aus Xylolsulfonsäure durch Nitriren und Amidiren erhaltenen Xylidinsulfonsäure kann nur die Constitution

I.



oder

II.



zukommen. Die Stellung 2, 5 für SO_3H und NH_2 ist ausgeschlossen, weil dieselbe der durch Sulfiren von Paraxylidin erhaltenen Säure zukommt. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen die Constitution unserer Säure aufzuklären, sind wir auf folgendem Wege zum Ziele gelangt. Wir liessen nämlich nach der Skraup'schen Vorschrift Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure auf die Säure einwirken. Nur in dem Falle, wo neben der Amidogruppe ein Wasserstoffatom vorhanden war, wie bei Formel I, könnte sich eine Chinolinsulfonsäure bilden; bei Formel II müsste entweder keine Einwirkung stattfinden, oder aber unter Abspaltung der Sulfogruppe Xylochinolin gebildet werden. Der Versuch hat zu Gunsten der Formel I entschieden. Wir erhielten nämlich mit Leichtigkeit eine Xylochinolinsulfonsäure. Diese Säure, die Isomere aus der anderen Paraxylidinsulfonsäure erhaltene. und einige weitere Derivate des Paraxylochinolins sollen demnächst ausführlicher beschrieben werden.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

32. E. Nölting und C. Geissmann: Ueber die Nitroderivate des Paraxylols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Die Constitution der beiden Dinitroparaxylole ist neuerdings von Lellmann, unter Anwendung seiner eleganten Reaction auf Diamine festgestellt worden. Wir waren schon vor längerer Zeit, aber auf anderem Wege, zu denselben Schlüssen gelangt. Obgleich die Frage durch Lellmann's Versuche abgeschlossen ist, wollen wir immerhin die unsrigen auch mittheilen, da sie eine Ergänzung der ersteren bilden, und bei derselben Gelegenheit einige Beobachtungen über das Trinitroparaxylol beifügen.

Die Nitrirung bewerkstelligten wir durch 24stündiges Erhitzen von 20 g Paraxylol, 80 g rauchender Salpetersäure und 40 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die beiden Isomeren wurden durch Umkrystallisiren aus Toluol, mechanisches Auslesen der Würfel und Nadeln und separates Umkrystallisiren einer jeden Modification rein erhalten. Die von Lellmann entdeckte dritte Modification, die sich nur in sehr kleiner Menge bildete, haben wir nicht beobachtet, wahrscheinlich weil wir mit zu geringen Mengen gearbeitet haben.

Das Diamin, aus der bei 94° schmelzenden würfelförmigen Modification dargestellt, sublimirt in weissen, verfilzten Nädelchen, die bei 75° schmelzen. Mit Eisenchlorid färbt sich das Chlorhydrat tiefroth; selbst beim Erwärmen wird kein Chinon gebildet. Auf Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung fällt ein Körper von den Eigenschaften der Azimidoverbindungen aus. Die Base charakterisirt sich demnach als ein Orthodiamin.

Das bei 124° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Dinitroxylol liefert ein Diamin, das in weissen, verfilzten Nadeln sublimirt und bei 101.5—102.5° schmilzt. Das Chlorhydrat derselben giebt, mit Natriumnitrit versetzt, einen braunen Farbstoff, mit Diazoverbindungen liefert es chrysoidinartige Farben, mit Nitrosodimethylanilin ein dem Wittschen Toluylenblau analoges Product. Es gehört demnach der Metareihe an.

Das Orthodinitroxylol wird von alkoholischem Ammoniak weder in der Kälte noch auf dem Wasserbade angegriffen; es reagirt erst im zugeschmolzenen Rohre bei 150° unter Bildung eines gelben Nitramins, das nicht weiter untersucht worden ist.

Im Trinitroparaxylol, $C_6H(\overset{1.4}{C}H_3)_2(\overset{2.3.5}{N}O_2)_2$, welches auch zwei benachbarte Nitrogruppen enthält, wird eine derselben leichter, wenn auch immerhin ziemlich schwierig eliminirt. Die Trinitroverbindung erhielten wir durch 16stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 20 g Paralylol, 80 g rauchender Salpetersäure und 120 g Schwefelsäure; aus Benzol oder Toluol umkrystallisirt schmilzt sie bei 139 bis 140°. Die Elimination einer Nitrogruppe und ihre Ersetzung durch die Amidogruppe ist erst nach dreitägigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkoholischem Ammoniak am Rückflusskühler beendigt. Das erhaltene Dinitroparaxylidin wird aus Eisessig in schönen, gelben Nadeln erhalten, die bei 202—203° schmelzen.

Ber. für $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2NH_2$		Gefunden
N	19.82	20.05 pCt.

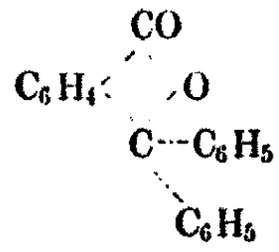
Wird das Nitroxylidin in absolutem Alkohol gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure und Aethylnitrit versetzt und die Lösung sodann unter Rückfluss erhitzt, so wird unter Elimination der Amidogruppe Dinitroparaxylol vom Schmelzpunkt 124° erhalten, welches bei der Reduction ebenfalls das bei 102° schmelzende Metadiamin liefert. Dem Nitroxylidin kommt demnach die Constitution $C_6H(\overset{1.4}{C}H_3)_2(\overset{3.5}{N}O_2)_2\overset{2}{N}H_2$ zu.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

33. E. Nölting und O. Kohn: Ueber Meta- und Para-Phenylendiphenylketon (Iso- und Terephtalophenon).

(Vorgetragen von Hrn. O. Witt.)

Dem Phtalophenon kommt unzweifelhaft die Constitution eines Lactons zu:



und auch für das Phtalylchlorid steht nach neueren Untersuchungen[1]) und dem ganzen chemischen Verhalten die asymmetrische Formel so ziemlich fest. Dagegen ist es wahrscheinlich, dass den Chloriden der Iso- und Terephtalsäure sowohl als den durch Ersetzung von Cl durch C_6H_5 daraus entstehenden Isomeren des Phtalophenons die symmetrische Constitution $C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,C_6H_5\\CO\,.\,C_6H_5\end{cases}$ zukommt. Für die Derivate der Isophtalsäure ist dies schon durch die Arbeit von Ador wahrscheinlich gemacht, und wird durch die nachfolgenden Untersuchungen bestätigt. Das Terephtalophenon, welches noch nicht bekannt war, verhält sich seinem Isomeren ganz analog. Die Namen Iso- und Terephtalophenon sind demnach eigentlich nicht berechtigt, und dürften die Bezeichnungen Meta- und Para-Phenylendiphenylketon oder Dibenzoylbenzol zutreffender sein.

Meta-Phenylendiphenylketon (Isophtalophenon) wurde nach Ador's[2]) Vorschrift dargestellt. Mit einem Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und einem Molekül Alkali in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt, tauscht es ein Sauerstoffatom gegen die Oximgruppe NOH aus und geht in Isonitrophenylendiphenylketon (Phenylendiphenylketon-monoxim) über, $C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,C_6H_5\\C(NOH)\,.\,C_6H_5\end{cases}$. Am Besten nimmt man einen kleinen Ueberschuss Hydroxylaminsalz, aber nur 1 Molekül Alkali. Das Oxim bildet kleine weisse Warzen, die bei 201° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Hydroxylamin gelang es nicht zwei Oximgruppen einzuführen.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}C(NOH)\,.\,C_6H_5\\CO\,.\,C_6H_5\end{cases}$	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}C(NOH)\,.\,C_6H_5\\C\,.\,(NOH)\,.\,C_6H_5\end{cases}$	Gefunden
N	4.65	8.86	4.82 pCt.

[1]) V. Meyer, diese Berichte XVII, 818; Nölting und de Bechi, ibid. 387.

[2]) Ador, diese Berichte XIII, 320.

Para-Phenylendiphenylketon (Terephtalophenon) wird in ganz analoger Weise wie sein Isomeres aus Terephtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid dargestellt. Als Nebenproduct erhält man Para-Benzoylbenzoësäure, Schmp. 194°. Das Keton wird aus Benzol in kleinen, weissen Blättchen erhalten, die bei 156—157° schmelzen. In Alkohol, selbst bei Siedehitze, ist es sehr schwer löslich. Von Alkalien in wässeriger oder alkoholischer Lösung, auch in Gegenwart von Zinkstaub, wird es nicht angegriffen.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{cases}$		Gefunden
C	83.92	83.56 pCt.
H	4.93	4.88 »

Mit Hydroxylamin reagirt es unter ganz analogen Bedingungen wie sein Isomeres der Metareihe. Das Oxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Warzen, die bei 212—213° schmelzen. Auch hier gelang es unter keinen Bedingungen ein Dioxim zu erhalten.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases}C(NOH).C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{cases}$		Gefunden
N	4.65	4.58 pCt.

Es erhellt aus diesen Versuchen, dass die beschriebenen Verbindungen Diketone und nicht Lactone sind. Es bestätigt sich auch bei denselben die von V. Meyer (loc. cit.) aufgestellte Regel, dass bei Diketonen, in denen die Carbonyl-Gruppen nicht direct mit einander verbunden sind, nur ein O durch NOH ersetzt wird.

Es erscheint uns wahrscheinlich, dass alle zweibasischen Säuren in denen die zwei Carboxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, asymmetrische Chloride bilden.[1]) Aus Succinylchlorid oder Brenzweinsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhielten wir Körper, die einen lactonartigen Charakter zeigten. Die Ausbeuten waren aber sehr gering und wir haben den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

[1]) Vergl. Hjelt, diese Berichte XVI, 2624.

34. E. Grevingk: Ueber Azoderivate des Metaxylenols.

(Vorgetragen von Hrn. O. Witt.)

Bringt man Metaxylenol, $C_6H_3{<}^{(CH_3)_2\ 1.3}_{OH\ \ 4}$, in alkoholischer Lösung mit Diazobenzolchlorid zusammen, so fällt sofort eine braunrothe, theerige Masse aus, die nach kurzer Zeit fest und krystallinisch wird. Abfiltrirt und aus Eisessig, sodann aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet der Azokörper schöne, haarfeine Nadeln von braunrother, violettschimmernder Farbe, die bei 175° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_5N{=}N{-}C_6H_2(CH_3)_2OH$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden	
C	74.34	74.23	— pCt.
H	6.19	6.31	— »
N	12.39	—	12.40 »

Das Phenylazometaxylenol ist in Wasser unlöslich, in den anderen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol, Chloroform leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt der freie Azokörper, nicht das Natriumsalz aus, das Metaxylenol verhält sich also dem Parakresol ähnlich, mit dem es analog constituirt ist.

Diazobenzolsulfonsäure verbindet sich ebenfalls mit Metaxylenol in alkoholischer Lösung. Das Natriumsalz fällt auf Zusatz von Kochsalz als gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus. Das fast unlösliche Baryumsalz wird aus demselben durch Umlösen und Fällen mit Chlorbaryum und Salzsäure erhalten. Es erwies sich als wasserfrei.

	Berechnet für $\left[C_6H_4\begin{cases}SO_3\\N{=}N\,.\,C_6H_2(CH_3)_2OH_2\end{cases}\right]_2Ba$	Gefunden
Ba	18.34	18.42 pCt.

Bei der Reduction desselben erhielt ich Sulfanilsäure und ein Amidoxylenol, welches die Reactionen der Orthoamidophenole zeigte. In ähnlicher Weise lieferte der nicht sulfonirte Azokörper Anilin und Amidoxylenol, nur ist in diesem Falle die Trennung schwieriger.

Das Phenylazometaxylenol ist also, wie vorauszusehen war, eine Orthoxyazoverbindung.

Die Sulfosäure färbt in saurem Bade Wolle und Seide bräunlich gelb an.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

35. W. Schweitzer: Ueber Aethylparaphenylendiamin.

(Vorgetragen von Hrn. O. Witt.)

Erwähnt wird dieser Körper zuerst von K. Oehler (D. P. 12932 vom 14. Juli 1880), der ihn durch Reduction von Aethylanilindiazobenzolsulfosäure und Anwendung der gleichen Reaction auf Nitronitrosoacetylanilin erhielt. E. Nölting und A. Collin [1]) gewannen aus dem, auch von A. Weller [2]) dargestellten, Nitroäthylacetanilid durch Abspalten der Acetylgruppe Paranitroäthylanilin und beschrieben das salzsaure Salz obigen Diamins, das sie durch Reduction erhalten hatten.

Paranitroäthylanilin kann nach folgender Methode bequem in grösserer Menge dargestellt werden. 14 g Paranitranilin schliesst man mit 11 g Bromäthyl und 6 g Kali, in Alkohol gelöst, in ein Rohr ein und erhitzt 3—4 Stunden auf 100—110°. Der gesammte Rohrinhalt wird in Wasser gegossen und das abgeschiedene, hellgelbe Reactionsproduct nach dem Abpressen in möglichst wenig Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Paranitroäthylanilin in schönen schwefelgelben Säulen aus, die den charakteristischen, blauvioletten Flächenschimmer, sowie den Schmelzpunkt 96° zeigen. Die Methode liefert sehr gute Ausbeuten und dürfte einiges Interesse beanspruchen, da die Nitraniline ohne Zusatz von Alkali nicht mit Jodäthyl reagiren. [Hofmann, J. 1863, 421.]

Aus dem erhaltenen Nitroäthylanilin wurde durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Zersetzen des Zinndoppelsalzes mittelst Kalilauge und Ausschütteln mit Benzol Aethylparaphenylendiamin erhalten. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels stellte man das salzsaure Salz dar, das aus Wasser krystallisirt, weisse, perlmutterglänzende Blättchen bildet. Mit Platinchlorid liefert es ein Doppelsalz, das in kleinen gelben Nädelchen auftritt und folgendes analytische Resultat ergab:

0.2095 g lufttrockene Substanz lieferten: 0.0747 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4\langle^{NH_2}_{N\langle H}{}^{C_2H_5}$. 2 HCl . $PtCl_4$		
Pt	35.59	35.68 pCt.

Um die freie Base zu gewinnen, wurde das salzsaure Salz, fein gerieben, mit einem Ueberschuss von Kalilauge versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgeschiedene Oel, im Wasserstoffstrom destillirt, liefert reines Aethylparaphenylendiamin. Es wurde als hellgelbes, geruchloses Oel erhalten, das sich sehr bald braun

---

[1]) Diese Berichte XIII, 267.
[2]) Diese Berichte XVI, 31.

färbt und dickflüssig wird. Durch starke Abkühlung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Der Siedepunkt liegt bei 746 mm zwischen 261° und 262° uncorr. Die Base ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, weniger leicht in Wasser und verdünnter Kalilauge.

Mit Phenolen zusammen oxydirt, liefert Aethylparaphenylendiamin schöne Farbstoffe aus der Klasse der Indophenole. Der aus Phenol erhaltene Farbstoff bildet ein dunkelblaues Pulver und färbt Seide im gebrochenen Seifenbade schön dunkelblau. Mit α-Naphtol entsteht ein analoger Farbstoff, der auf Seide eine dunkel kornblumenblaue Nüance erzeugt. Der aus β-Naphtol gewonnene Farbstoff färbt röthlicher, während sich das Oxydationsproduct aus dem beschriebenen Diamin und Resorcin mit schwarzblauer Färbung auf der Faser fixirt.

Mülhausen i./E. Ecole de chimie.

36. W. Schweitzer: Zur Kenntniss der Safranine.

I. Ueber zwei isomere Monoäthylsafranine.

Substituirte Safranine wurden zuerst von Bindschedler[1]) dargestellt und unsere Kenntniss über diese Farbstoffgruppe von Nietzki[2]) erweitert. Diese Forscher zogen jedoch keine monosubstituirten Safranine in den Kreis ihrer Betrachtung und sollen daher in Folgendem einige derartige Farbstoffe beschrieben werden. Es war erwiesen, dass Alkoholreste in der einen Amidogruppe des Paraphenylendiamins nichts an dessen Reactionsfähigkeit ändere.

a. Aethylsafranin.

Witt[3]) und später E. Nölting und A. Collin[4]) stellten fest, dass Aethylparaphenylendiamin ein Safranin liefert. Um den Farbstoff darzustellen, wurden 10.4 g des genannten Diamins und 12.7 g Anilin, beide Verbindungen als salzsaure Salze in 700 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von etwas Eisessig zum Kochen erhitzt. Unter Umrühren gab man nach und nach eine Lösung von Kalium-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 205 und XVI, 864.
[2]) Diese Berichte XVI, 464.
[3]) Journal of the Society of Chemical Industry I (1873), S. 255.
[4]) Diese Berichte XVII, 267.

bichromat hinzu, die im Liter 40 g des Salzes enthielt. Von Zeit zu Zeit wurden dem Schaleninhalt kleine Proben entnommen und auf Filtrirpapier mit einem Tropfen der Oxydationsflüssigkeit benetzt. Anfangs färbt sich obiges Basengemisch blau und geht dann durch grün in rothviolett über. An den Rändern der Schale zeigt eine rothe Färbung die Bildung des Safranins an. Nach Verbrauch von 400 ccm Kaliumbichromatlösung blieb eine Probe des Schaleninhaltes beim Betupfen mit derselben unverändert. Es wurde jetzt Kalkmilch zugegeben und die rothe Safraninlösung durch Filtration von dem dunklen Rückstand und etwas violettem Farbstoff getrennt. Man brachte zur Trockne und kochte mit absolutem Alkohol den Farbstoff aus, der durch Eindampfen rein erhalten wurde.

Die Bildung des α-Aethylsafranins erfolgt nach dem Schema:

$$C_6H_4\begin{matrix}NHC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 + 4O = C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 + 4H_2O.$$

Das salzsaure Salz wurde als metallglänzendes, blaugrünes Krystallpulver erhalten, das sehr hygroskopisch ist. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht mit prachtvoll rubinrother Farbe löslich, in Aether unlöslich. Die Lösungen zeigen bei auffallendem Lichte sehr schöne, olivengrüne Fluorescenz, die besonders bei Zusatz einiger Tropfen Essigsäure hervortritt. Wird eine Lösung in Alkohol mit Salzsäure versetzt und Platinchlorid im Ueberschuss zugegeben, so scheidet sich das schwerlösliche Platindoppelsalz in Form dunkler, kleiner Nädelchen aus, die schönen Metallglanz zeigen. Die Analyse weist auf die Zusammensetzung: $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4HCl]_2 . PtCl_4$.

Es lieferten:

1) 0.2508 g bei 80° getrocknet 0.0467 g Platin.
2) 0.2055 g » » » 0.0382 g »

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Pt	18.77	18.64	18.59 pCt.

Aus dem salzsauren Salz wurde durch Silberoxyd die Base freigemacht und aus Aether als nicht krystallisende Masse erhalten, die in dünnen Schichten bei durchfallendem Lichte rubinrothe, und bei auffallendem mit cantharidengrüne Farbe zeigt. Das salzsaure Salz geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in die farblose Leukoverbindung über, die sich nach Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit überschüssiger Natronlauge in Aether mit grünlichgelber Farbe und schöner, grüner Fluorescenz löst. Die Leukobase selbst, sowie das salzsaure Salz derselben konnten nicht erhalten werden, denn obgleich der Aether in einer Kohlensäureatmosphäre abdestillirt und das Chlor-

hydrat in derselben dargestellt wurde, ging es bei Berührung mit Luft in α-Aethylsafranin über. Ein beständiges Platindoppelsalz der salzsauren Leukobase konnte nicht erhalten werden.

Aus dem salzsauren Salze wurden durch doppelte Zersetzung mit Silbernitrat und Silbersulfat das salpetersaure und schwefelsaure Salz dargestellt. Ersteres bildet eine amorphe, im durchfallenden Lichte blauviolette, im auffallenden bronceglänzende Masse, die in hohem Grade hygroskopisch ist, während letzteres als dunkelgrünes, cantharidenglänzendes Krystallpulver erhalten wurde.

Es konnte weder ein pikrinsaures Salz, noch ein Doppelsalz des Chlorhydrates mit Zinkchlorid erhalten werden, die charakteristische Eigenschaften zeigten und zur Analyse einluden.

β. Aethylsafranin.

Zur Gewinnung des Farbstoffes wurden:

10.8 g Paraphenylendiamin,
7.7 g Anilin,
12.3 g Aethylanilin

als salzsaure Salze in 500 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von Essigsäure in der Hitze oxydirt. Es wurden 340 ccm Kaliumbichromatlösung verbraucht, die im Liter 60 g Salz enthielt. Die Oxydation verlief unter analogen Erscheinungen, wie bei α-Aethylsafranin beschrieben. Sie wurde in ähnlicher Weise verfolgt und das Ende der Farbstoffbildung erkannt. Das salzsaure Salz wurde nach Zusatz von Kalk und Filtration, wie bekannt, dargestellt und als amorphe, cantharidenglänzende Masse erhalten, die in noch höherem Grade, wie das Chlorhydrat des α-Aethylsafranins, hygroskopisch ist. β-Aethylsafranin entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_5N\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases} + C_6H_5NH_2 + 4O = C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 + 4H_2O.$$

Die Lösung des salzsauren Salzes in Wasser und Alkohol ist derjenigen des α-Aethylsafranins sehr ähnlich. Das Platindoppelsalz bildet ein dunkelviolettes, glänzendes Krystallpulver und muss mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Es ist sehr schwer löslich. Seine Zusammensetzung ist derjenigen seines Isomeren analog. Die Analyse ergab:

1) 0.2495 g bei 80° getrocknet liefert 0.0472 g Platin.
2) 0.3055 g » » » » 0.0577 g »

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	18.77	18.94	18.90 pCt.

Die mit Silberoxyd abgeschiedene Base gleicht derjenigen aus *α*-Aethylsafranin erhaltenen und zeigt die Leukobase ein analoges Verhalten, wie es bei *α*-Leukoäthylsafranin beschrieben wurde. Es konnte auch hier weder ein charakteristisches pikrinsaures Salz, noch ein Chlorzinkdoppelsalz erhalten werden. Das Nitrat wurde als dunkelgrüne krystallinische Masse erhalten und gleicht das Sulfat dem im vorigen Abschnitte beschriebenen.

Die beiden Aethylsafranine sind nicht identisch, sondern isomer, was aus der Verschiedenheit der Platindoppelsalze und der Nitrate hervorgeht. Die Isomerie der Farbstoffe wird besonders nach dem Fixiren auf der Seidenfaser auffallend. Färbt man Seide unter gleichen Bedingungen mit den Chlorhydraten im gebrochenen Seifenbade, so bemerkt man beim *α*-Aethylsafranin grösseres Färbevermögen als bei den mit *β* bezeichneten Isomeren. Beide Farbstoffe erzeugen nach dem Aviviren in essigsäurehaltigem Wasser auf Seide ein helles Violett mit bemerkenswerthem Glanze. *α*-Aethylsafranin färbt dunkler mit blauem Stich, während sich das *β*-Aethylsafranin in hellerer, gelblicher Nüance fixirt. Mit Tannin gebeizte Baumwolle färbt sich schön rothviolett, doch tritt hier der Unterschied beider Farbstoffe nicht so deutlich hervor.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

37. F. Münchmeyer: Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaction.

(Eingegangen am 26. Januar.)

In No. 1 der »Chemikerzeitung« vom 3. Januar a. c. findet sich, im Sitzungsbericht der Société industrielle de Mulhouse, folgende Notiz: »Nölting und Kohn haben die Wirkung von Hydroxylamin auf Terephtalophenon und Isophtalophenon studirt. In beiden Fällen resultirt ein Monoxim,

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,C_6H_5\\ C[NOH]C_6H_5.\end{cases}$$

Dies bestätigt die Angabe Victor Meyer's, dass nur diejenigen Diacetone, welche die Gruppen CO mit einander verbunden enthalten, mit 2 Molekülen Hydroxylamin reagiren unter Bildung von Dioximen.«

Diese Notiz nöthigt mich, schon jetzt eine vorläufige Mittheilung über eine Versuchsreihe zu publiciren, mit welcher ich seit einiger Zeit beschäftigt bin.

Bekanntlich wurde von M. Ceresole, H. Goldschmidt und V. Meyer vor längerer Zeit die eben citirte Regel aufgestellt. Die Allgemeingültigkeit derselben ist aber durchbrochen, nachdem Paal gezeigt hat, dass das Acetonylaceton,

$$CH_3\cdots CO\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CO\cdots CH_3,$$

mit 2 Molekülen Hydroxylamin unter Bildung eines Dioxims reagirt. Trotzdem blieb bis jetzt die Thatsache bestehen, dass alle untersuchten Ketone, welche die Gruppen CO—CO enthalten, Dioxime bilden, während solche, die die beiden Carbonylgruppen getrennt enthalten, der grossen Mehrzahl nach nur mit einem Molekül Hydroxylamin reagiren. Bei so gestalteter Sachlage schien es nothwendig, eine möglichst grosse Anzahl von Polyketonen, welche den verschiedensten Gruppen angehören, in Bezug auf die Frage zu untersuchen. Gleich der erste Versuch ergab ein unerwartetes Resultat. Das

Dibutyryl, $CH_3\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CO\cdots CO\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CH_3$,

giebt mit Hydroxylamin, gleichviel ob man mit der freien Base oder mit ihrem salzsauren Salz in kochender alkoholischer Lösung operirt, nur ein Monoxim von der Formel:

$$CH_3\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots C[NOH]\cdots CO\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CH_3,$$

welches ein Oel von den allgemeinen Eigenschaften der Acetoxime bildet. Hier wird also der Regel im umgekehrten Sinne, als durch die Beobachtung von Paal widersprochen. Aus dem

Diacetbernsteinsäureäther

erhielt ich ein Acetoxim, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Terephtalophenon,

welches ich aus Terephtalylchlorid, Benzol und Chloraluminium bereitete und welches sich identisch mit dem von Zincke dargestellten α-Dibenzoylbenzol (Schmp. 159—160°) erwies, giebt bei 10stündigem Sieden mit einer weingeistigen Lösung von freiem Hydroxylamin am Rückflusskühler ein Dioxim von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}C[NOH]\cdots C_6H_5\\ C[NOH]\cdots C_6H_5.\end{cases}$$

Der Widerspruch dieses Resultates mit dem von Nölting und Kohn erhaltenen wird sich wahrscheinlich aufklären, sobald diese Forscher die Bedingungen, unter welchen sie gearbeitet, mittheilen werden. Ich vermuthe, dass sie in der Kälte und vielleicht auch nur kurze Zeit die Base auf das Keton einwirken liessen und so nur die eine der beiden Carbonylgruppen in Reaction zogen.

Wie man sieht, liegt die Frage keineswegs so einfach wie Nölting und Kohn annehmen; vielmehr bedarf dieselbe einer allseitigen Prüfung, mit welcher ich beschäftigt bin. Ich habe zunächst die isomeren Dibenzoylbenzole und Acetophtalone in Angriff genommen und hoffe, bald weiteres in der Frage mittheilen zu können.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

38. Ferd. Tiemann: Specifisches Drehungsvermögen und Krystallform des bromwasserstoffsauren Glucosamins.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vor Kurzem habe ich über bromwasserstoffsaures Glucosamin[1]) berichtet. Hr. Geh. Rath H. Landolt hat die Güte gehabt, das specifische Drehungsvermögen dieser Verbindung zu ermitteln; Hr. Dr. A. Fock hat dieselbe krystallographisch untersucht. Die genannten Herren, denen ich zu besonderem Danke verpflichtet bin, machen mir über die Ergebnisse der von ihnen angestellten Versuche die folgenden Mittheilungen, welche ich mich beeile ebenfalls in diesen Berichten zu registriren.

Specifisches Drehungsvermögen des bromwasserstoffsauren Glucosamins.

Die Bestimmung der optischen Drehung des bromwasserstoffsauren Glucosamins in wässerigen Lösungen von verschiedener Concentration hat bei Anwendung eines Halbschattenapparates mit Lippich'schem Polarisator und einer Röhre von 200.0 mm Länge folgende Zahlen ergeben:

Lösung No.	Procentgehalt der Lösung an Substanz	Spec. Gewicht der Lösung bei 20°	Beob. Drehungswinkel für Natriumlicht bei 20°
I.	22.555	1.1146	29.85°
II.	12.505	1.0601	15.81
III.	5.312	1.0237	6.55

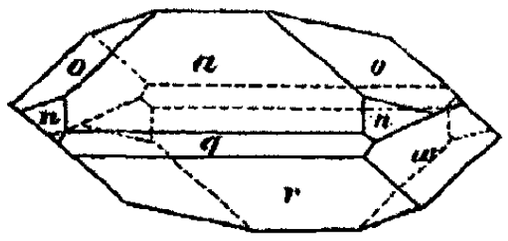
[1]) Diese Berichte XIX, 51.

Man erhält hiernach als specifische Drehung:

Aus Lösung I (Wassergehalt 77.445 pCt.) $[\alpha]_D = 59.37$
» » II (» 87.495 ») $[\alpha]_D = 59.63$
» » III (» 94.688 ») $[\alpha]_D = 60.23$.

Die specifische Drehung der Substanz nimmt also mit steigender Verdünnung der Lösungen zu und für ihre Abhängigkeit von der Procentmenge an Wasser (q) ergiebt sich aus den obigen Zahlen die Formel: $[\alpha]_D = 55.21 + 0.053053\ q$.

Krystallform des bromwasserstoffsauren Glucosamins.



monosymmetrisch:

$a : b : c = 1.5889 : 1 : 0.7786$
$\beta = 85^0\ 30$.

Sehr kleine glänzende, gleichmässig ausgebildete Krystalle (siehe Figur). Isomorph mit dem von Bücking untersuchten chlorwasserstoffsauren Salz. (Groth. Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral. I, p. 304 und Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie 1880, IV, 142.)

Beobachtete Formen:

$a = \infty P \infty$ (100), $r = + P \infty$ ($\bar{1}01$), $q = + 3 P \infty$ ($\bar{3}01$)
$n = \infty P 2$ (210), $o = - P$ (111), $\omega = + P$ ($\bar{1}11$).

		Beobachtet	Berechnet
$a : r$	$= \bar{1}00 : \bar{1}01$	$= 67^0\ 34'$	—
$\omega : \omega$	$= 1\bar{1}1 : \bar{1}\bar{1}1$	$= 71^0\ 29'$	—
$a : q$	$= \bar{1}00 : \bar{3}01$	$= 35^0\ 37'$	—
$a : \omega$	$= \bar{1}00 : \bar{1}11$	$= 71^0\ 55'$	$71^0\ 57'$
$q : \omega$	$= \bar{3}01 : \bar{1}11$	$= 46^0\ 13'$	$46^0\ 25'$
$o : o$	$= 111 : 1\bar{1}1$	$= 68^0\ 23'$	$68^0\ 8'$
$a : o$	$= 100 : 111$	$= 66^0\ —'$	$65^0\ 46'$
$n : n$	$= 210 : 2\bar{1}0$	$= 76^0\ 58'$	$76^0\ 46'$
$n : r$	$= \bar{2}10 : \bar{1}01$	$= 72^0\ 25'$	$72^0\ 36'$
$n : q$	$= \bar{2}10 : \bar{3}01$	$= 50^0\ 32'$	$50^0\ 25'$
$o : r$	$= 111 : \bar{1}01$	$= 59^0\ 20'$	$59^0\ 26'$
$o : q$	$= 11\bar{1} : \bar{3}01$	$= 84^0\ 52'$	$85^0\ 6'$
$o : \omega$	$= 111 : \bar{1}11$	$= 42^0\ 14'$	$42^0\ 17'$
$o : \omega$	$= 111 : 11\bar{1}$	$= 95^0\ 6'$	$94^0\ 54'$
$\omega : n$	$= \bar{1}11 : 110$	$= 52^0\ 31'$	$52^0\ 44'$
$\omega : n$	$= \bar{1}11 : \bar{1}10$	$= 83^0\ 15'$	$83^0\ 7'$

Spaltbar vollkommen nach *a* (100).

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. — Erste Mittellinie in der Symmetrieebene und nur wenig gegen die Normale zu *a* (100) geneigt.

Durch *a* (100) gesehen sind die optischen Axen ganz am Rande des Gesichtsfeldes erkennbar. — Starke horizontale Dispersion. — Weitere optische Untersuchung war wegen der Kleinheit der Krystalle nicht ausführbar.

39. H. Landolt: Ueber das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Picolins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In diesen Berichten[1]) hat kürzlich A. Hesekiel die Mittheilung gemacht, dass das durch Erhitzen eines Gemenges von Acetamid und Glycerin mit Phosphorsäureanhydrid dargestellte β-Picolin optische Activität zeige, und zwar beobachtete er unter Benutzung eines Laurentschen Halbschattenapparates den Drehungswinkel $15' 30'' = 0.26^0$ nach links für eine Schicht von 100 mm Länge. Ebenso ist schon früher von H. Weidel[2]) bei dem aus Knochenöl genommenen β-Picolin mit Anwendung einer 200 mm langen Röhre Linksdrehung um 1^0 wahrgenommen worden.

Hesekiel hebt hervor, dass hiermit eine Ausnahme von der van't Hoff'schen Hypothese vorzuliegen scheine, indem das Picolin keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthält. In der That wäre diese Beobachtung von grossem Interesse, da bis jetzt kein einziger Fall bekannt ist, welche jener Hypothese widerspricht; sie würde aber auch deshalb von besonderer Wichtigkeit sein, weil man bis jetzt noch niemals an einer aus inactivem Material direct dargestellten Substanz optisches Drehungsvermögen aufgefunden hat. Der Grund dieses letzteren Verhaltens kann, wie wenigstens bezüglich der künstlichen Traubensäure und der Mandelsäure nachgewiesen worden ist, darin liegen, dass bei der synthetischen Darstellung stets eine gleiche Anzahl rechts- und linksdrehender Moleküle entstehen, welche zunächst ein optisch neutrales Product bilden.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3091.
[2]) Diese Berichte XII, 2010.

Es schien mir daher eine nochmalige Prüfung des Picolins auf sein optisches Verhalten nothwendig. Zu derselben wandte ich ein Präparat an, welches nach den von Zanoni[1]) und Hesekiel[2]) mitgetheilten Vorschriften in meinem Laboratorium durch die HH. Dr. Antrick und Stud. Kym dargestellt worden war, und den Siedepunkt 142—144° zeigte. Als die mit etwas Aether verdünnte Flüssigkeit in 100 mm dicker Schicht mittelst eines Laurent'schen Halbschattenapparates, welcher die Genauigkeit von 1 Minute zuliess, geprüft wurde, beobachtete ich zunächst einen Drehungswinkel von etwa 20 Minuten nach rechts. Es zeigte sich aber bald, dass die Ablenkung der Polarisationsebene nicht durch die Flüssigkeit, sondern die Deckplatten der Röhre bewirkt wurde, indem beim Drehen der letztern um ihre Axe die Beschattung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes Aenderungen erlitt, und ausserdem durch stärkeres Anziehen der Verschlusskapseln der Rotationswinkel bis über 30 Minuten vermehrt werden konnte. Nach dem Einsetzen anderer Deckgläser, welche bei der vorherigen Prüfung auf ihr Verhalten gegen schwachen Druck sich als unwirksam erwiesen hatten, liess sich an dem Picolin keine Spur von Activität mehr entdecken.

Bekanntlich hat zuerst Scheibler[3]) auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass die Glasplatten der Flüssigkeitsröhren in Folge von Pressung durch die aufgeschraubten Metalldeckel doppeltbrechend werden können und in Folge dessen die Polarisationsebene des Lichtes im Apparate ändern. Die hierdurch entstehenden Fehler betragen nach seinen Beobachtungen beim Ventzke'schen Saccharimeter bis zu 5 Skalentheilen, entsprechend 1.75 Kreisgraden am Laurent'schen Apparate, und ich kann diese Angaben vollständig bestätigen. Selbst ohne Druck zeigen manche Gläser, wenn sie aus einer ungleichmässig gekühlten Platte geschnitten worden sind, dieses Verhalten; es ist daher, wie schon Scheibler empfohlen hat, eine Prüfung jeder einzelnen derselben nöthig.

Da die von A. Hesekiel, sowie auch von H. Weidel gefundenen Drehungswinkel von 0.26 bezw. 1° sich ganz innerhalb der Fehlergrenze befinden, welche durch den genannten Umstand verursacht werden können, und die beiden Beobachter nichts über dessen Berücksichtigung erwähnen, so liegt die Vermuthung nahe, dass derselbe die Ursache der vermeintlichen Activität des Picolins war.

---

[1]) Diese Berichte XV, 528.
[2]) A. a. O.
[3]) Diese Berichte I, 268.

40. Adolf Baeyer: Ueber das Trioxim des Phloroglucins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In der Mittheilung über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins[1]) habe ich angegeben, dass bei der Einwirkung des Malonsäureäthers auf seine Natriumverbindung Phloroglucintricarbonsäureäther entsteht, welcher beim Schmelzen mit Kali in Phloroglucin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Das so erhaltene Phloroglucin stimmte in seinen Eigenschaften im wesentlichen mit den Angaben überein, welche über das aus Benzol dargestellte vorliegen, mit Ausnahme des Schmelzpunktes und des Verhaltens gegen Eisenchlorid. In Bezug auf letzteres bin ich noch zu keinem bestimmten Resultat gekommen, es scheint mir nur, als ob concentrirte Lösungen immer die violette Reaction zeigen, während verdünnte bald gefärbt werden, bald nicht. Worauf die Abweichung im Schmelzpunkt beruht, habe ich noch nicht untersuchen können, hoffe aber demnächst über beide Punkte berichten zu können.

I. Trioxim des Phloroglucins.

Das Phloroglucin verbindet sich mit freiem Hydroxylamin zu einem Oxim[2]), dessen Darstellung zweckmässig in folgender Weise geschieht.

Zu einer Lösung von 1 Theil krystallwasserhaltigem Phloroglucin in 45 Theilen Wasser setzt man die drei Molekülen entsprechende Menge von salzsaurem Hydroxylamin, nämlich 1.5 Theile, und ebensoviel kohlensaures Kali hinzu und lässt dann die Flüssigkeit in einer zugestopften Flasche im Dunkeln bei etwa 0° stehen. Der Abscheidung des Oxims geht die Bildung einer geringen Menge von braunen Flocken voraus, welche man nach etwa 12stündigem Stehen abfiltrirt. Bald scheiden sich nun schwach bräunliche, zu einer lockeren Kruste vereinigte, körnige Krystalle aus, deren Menge nach 4—5 Tagen nicht mehr zunimmt. Dieselben werden zur Reinigung auf ein Filter gebracht, an welches sich eine geringe Menge eines schwarzen, amorphen Körpers fest anlegt, und dann auf einem anderen Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr chlorhaltig abläuft. Die

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3454.

[2]) Der am a. O. erwähnte, bei 128° schmelzende Körper hat sich als stickstofffrei erwiesen und stammt daher möglicher Weise von einer Verunreinigung des angewendeten, meiner Sammlung entnommenen Präparates her.

im Vacuum getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_9N_3O_3$ stimmen.

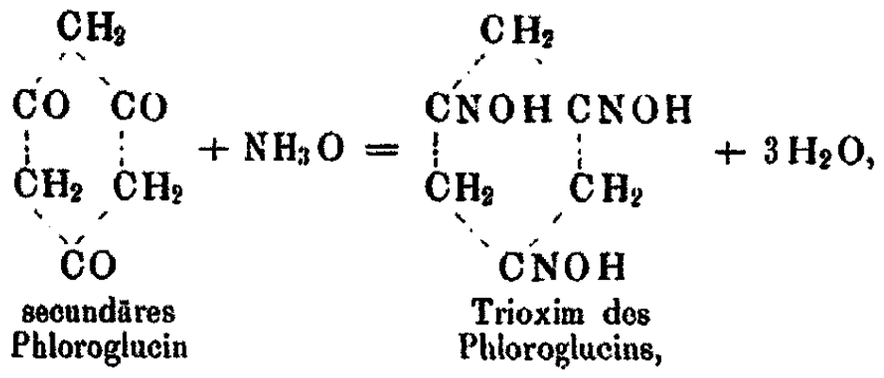
	Gefunden	Berechnet
C	42.5	42.1 pCt.
H	5.1	5.2 »
N	24.8	24.5 »

Es liegt also ein Trioxim vor, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

$$C_6H_6O_3 + 3NH_3O = C_6H_9N_3O_3 + 3H_2O.$$

Das Trioxim bildet ein sandiges Krystallpulver, welches in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Chloroform und Aceton etwas leichter löslich ist. Beim Verdunsten der Acetonlösung wird es in farblosen Warzen erhalten. Bei 140° färbt es sich schwarz und explodirt bei 155° ziemlich heftig mit rother Flamme. Ein mit Salzsäure und Alkohol befeuchteter Fichtenspahn färbt sich damit nach einiger Zeit gelbroth. Es löst sich in Alkalien ohne Färbung, wird aber daraus durch Säuren nicht wieder ausgefällt. Ebenso löst es sich leicht in Salzsäure zu einer anfangs farblosen Flüssigkeit, die sich aber schon beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen unter starker Braunfärbung vollständig zersetzt.

Das Trioxim des Phloroglucins bildet sich unzweifelhaft nach folgender Gleichung:



secundäres Phloroglucin — Trioxim des Phloroglucins,

welche zu theoretischen Betrachtungen Veranlassung giebt, denen ich aber der Deutlichkeit halber einige Bemerkungen über die Nomenclatur voranschicken möchte.

II. Zur Nomenclatur der ketonartigen Substanzen und der Benzolderivate.

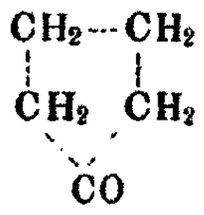
Man pflegt die Ketone bis jetzt so zu benennen, dass man die Alkyle, welche mit dem Carbonyl verbunden sind, aufzählt, und z. B. Aethylmethylketon sagt. Diese Bezeichnung hat den Uebelstand, dass der Name des dem Keton entsprechenden Alkohols und Kohlenwasserstoffs nur durch eine längere Ueberlegung gefunden werden kann, so

entspricht z. B. dem Aethylmethylketon das α-Oxybutan oder der secundäre Butylalkohol. Ich schlage daher vor, die Ketone ebenso zu bezeichnen, wie die Substitutionsproducte des Hydroxyls, und zwar ein Keton, welches durch Ersatz von 2 Wasserstoffatomen in einem Kohlenwasserstoff entsteht, ein Ketosubstitutionsproduct dieses Kohlenwasserstoffes zu nennen. Das Aceton würde demnach Ketopropan heissen, Aethylmethylketon α-Ketobutan, Acetonylaceton $\alpha\alpha_1$-Diketohexan, Acetessigäther β-Ketobuttersäureäther, Acetondicarbonsäureäther β-Ketoglutarsäureäther, Brenztraubensäure Ketopropionsäure, ein Zucker von der Formel

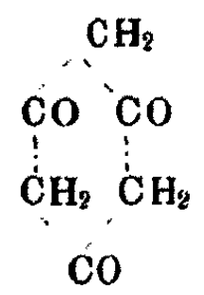
$$\overset{\omega}{C}H_2(OH).\overset{\alpha}{C}H(OH).\overset{\beta}{C}O.\overset{\beta_1}{C}H(OH).\overset{\alpha_1}{C}H(OH).\overset{\omega_1}{C}H_2(OH)$$

Pentaoxy-β-ketohexan. Die Beziehung zu den Derivaten tritt so hinreichend deutlich hervor; das α-Ketohexan giebt bei der Reduction das α-Oxyhexan, die α-Ketopropionsäure die α-Oxypropionsäure.

Der Vortheil dieser Nomenclatur tritt am deutlichsten bei den ketonartigen Derivaten ringförmiger Gebilde hervor. So hat z. B. Fittig [1]) den Körper:



Tetron genannt. Dieses Tetron giebt bei der Reduction Oxypentamethylen und dann Pentamethylen, lauter Körper, deren Name das Wort Penta enthält. Wollte man aber in dem einen Falle über diesen Uebelstand hinwegsehen, so würde man doch der Aufgabe, Polyketone wie z. B. die dem Phloroglucin isomere Substanz



zu benennen, rathlos gegenüber stehen. Nach der neuen Nomenclatur fallen diese Schwierigkeiten ohne weiteres fort, der Fittig'sche Körper ist danach »Ketopentamethylen«, der dem Phloroglucin isomere »1, 3, 5-Triketohexamethylen« oder »-hexahydrobenzol«.

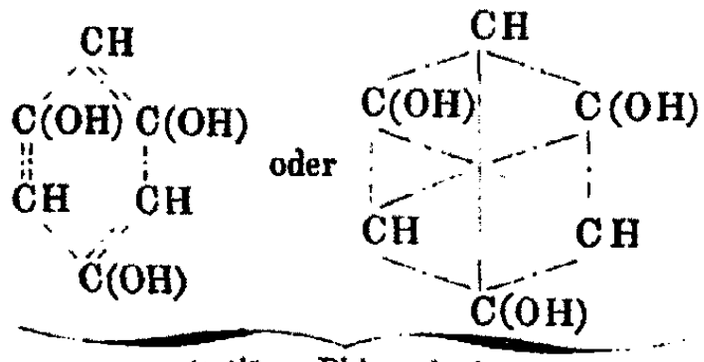
Die Ueberführung eines Benzolderivates in ein Derivat des Hexahydrobenzols bedarf ferner auch einer besonderen Bezeichnung. Ich

[1]) Diese Berichte XVIII, 3412.

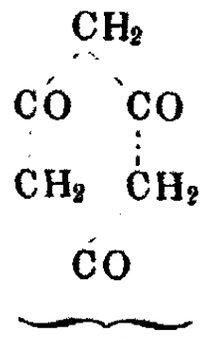
schlage vor, das Benzol einen tertiären Sechsring zu nennen, weil darin alle Kohlenstoffatome unabhängig von jeder Hypothese über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs tertiär gebunden sind, das Hexahydrobenzol dagegen aus dem entsprechenden Grunde einen secundären. Die Dihydrophtalsäure enthält danach einen secundär-tertiären oder gemischten Ring. Nach dieser Terminologie würde z. B. der Satz, den ich vor längerer Zeit ausgesprochen, dass die Carbonsäuren des Benzols und des Hexahydrobenzols sehr beständig, die dazwischen liegenden Säuren dagegen unbeständig sind, folgendermaassen lauten: Die betreffenden Derivate des tertiären und secundären Sechsringes sind beständig, die der gemischten Sechsringe dagegen unbeständig.

III. Ueber die Beziehungen des tertiären Phloroglucins zum secundären.

Nach dem Obigen ist die Bezeichnung tertiäres und secundäres Phloroglucin leicht verständlich.



tertiäres Phloroglucin



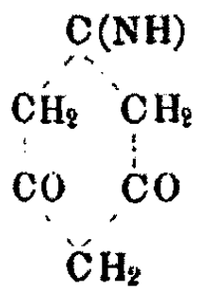
secundäres Phloroglucin.

Wenn das Phloroglucin sich dem Hydroxylamin gegenüber wie das secundäre verhält, so folgt daraus, dass es entweder im freien Zustande die secundäre Form besitzt, oder dass die tertiäre leicht in die secundäre übergeht. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor wie beim Isatin, Carbostyril u. s. w., und ich möchte daher die dort angewendete Bezeichnung »Pseudo« auch für das Phloroglucin in Vorschlag bringen. Nur ist zu bemerken, dass der Ausdruck »Pseudo« nicht immer die secundäre Form, wie z. B. beim Isatin, bedeuten soll, sondern vielmehr diejenige, welche im freien Zustande nicht existirt. Es bleibt daher vorläufig dahingestellt, ob das Pseudophloroglucin secundär oder tertiär ist.

Zum Schlusse möchte ich noch die wichtigsten Reactionen zusammenstellen, in denen das Phloroglucin sich entweder wie ein secundäres oder ein tertiäres verhält.

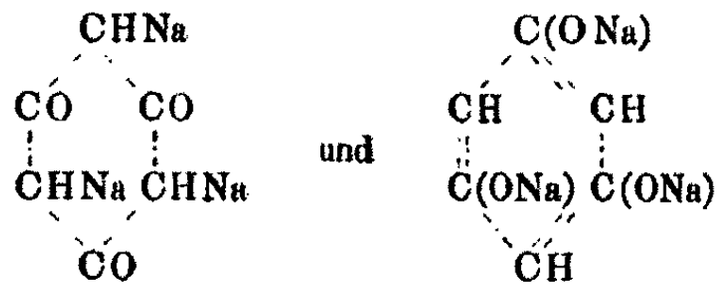
Dem Ammoniak gegenüber verhält sich Phloroglucin wie das secundäre, da es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Phloramin verbindet, während andere Phenole, wie z. B. Resorcin und

Orcin, nur einfache Additionsproducte geben. Dem Phloramin käme daher die Formel



zu, d. h. es wäre ein Imidodiketohexamethylen.

Die Metallverbindungen des Phloroglucins leiten sich dagegen höchst wahrscheinlich vom tertiären ab, denn wenn auch die Theorie zwei Natriumverbindungen



möglich erscheinen lässt, so spricht doch der Umstand, dass Natriumphloroglucin mit Jodäthyl den Aether des tertiären Phloroglucins giebt, welcher in Kali unlöslich ist, für diese Ansicht.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich schliesslich als wesentliches Resultat, dass Benzolderivate nicht blos, wie man bisher annahm, durch Addition von Chlor, Wasserstoff oder anderen Substanzen in Derivate des Hexahydrobenzols übergeführt werden können, sondern auch durch eine einfache Umlagerung. Für das Zustandekommen der letzteren scheinen indessen besondere Bedingungen nöthig zu sein, da das mit dem Phloroglucin isomere Pyrogallol und auch das Resorcin sich nicht mit Hydroxylamin verbinden.

Man wird daher nicht fehlgehen, wenn man die Umlagerung des tertiären in das secundäre Phloroglucin einerseits der durch die gleichmässige Vertheilung der Hydroxyle bewirkten Lockerung des Benzolringes und andererseits dem Umstande zuschreibt, dass dabei der tertiäre Ring in einen rein secundären übergeht.

41. August Bernthsen und August Semper: Ueber das Juglon.

[Zweite Mittheilung [1]).]

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

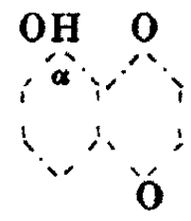
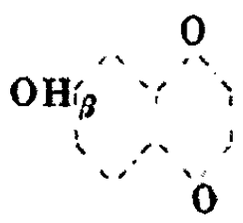
In unserer vorigen Mittheilung haben wir dargelegt, dass das Juglon, $C_{10}H_6O_3$, als ein Oxynaphtochinon zu betrachten ist, isomer mit dem bereits bekannten Oxy-α-naphtochinon. Seine Zusammengehörigkeit zu dem Naphtalin war durch Ueberführung in letzteres mittelst Zinkstaubdestillation, sein Chinoncharakter z. B. durch die Bildung eines Oxims, des Jugloxims, mit salzsaurem Hydroxylamin, $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}O\\NOH\end{cases}$, sein Phenolcharakter endlich sowohl durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden, als durch die Gewinnung eines Acetyljuglons, $C_{10}H_5O_2(O.C_2H_3O)$, festgestellt werden.

Besonders interessant war für uns unter diesen Umständen unsere bereits erwähnte Beobachtung, dass Juglon oder Acetyljuglon durch verdünnte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.15) in eine neue Säure, die wir Juglonsäure genannt haben, übergeführt werden kann, deren schön krystallisirtes Ammoniaksalz bei den Analysen die Formel $C_8H_{10}N_4O_9$ ergab. Wir erkannten dasselbe als das neutrale Ammoniaksalz einer Dinitrooxyphtalsäure, $C_6H(OH)(NO_2)_2(COO.NH_4)_2$, und das gleichfalls schon erwähnte saure Kalisalz zeigte, jener Formel entsprechend, die Zusammensetzung:

$$C_8H_3KN_2O_9 = C_6H(OH)(NO_2)_2\begin{cases}COOK\\COOH\end{cases}$$ (siehe unten).

Durch die Bildung dieser Dinitrooxyphtalsäure war der Beweis erbracht, dass das Hydroxyl des Juglons nicht mit demselben Benzolkern verbunden ist, wie die beiden Chinonsauerstoffatome, entsprechend der Formel $C_4H_3(OH):C_2:C_4H_2O_2$.

Unter der schon früher von uns ausgesprochenen Voraussetzung, dass das Juglon sich von dem α-Naphtochinon ableite, welche Voraussetzung mittlerweile von Mylius in ausführlicher Weise weiter begründet worden ist, blieb für dasselbe auf Grund obiger Thatsachen noch die Wahl zwischen den beiden Constitutionsformeln:

(I)  und (II)  ,

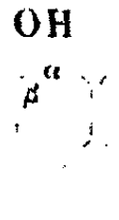
von welchen die erstere wegen der von Mylius beobachteten Bildung

[1]) Erste Mittheilung: Diese Berichte XVIII, 203.

von Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure aus Juglon beim Schmelzen mit Kali von uns bevorzugt wurde (l. c. pg. 213).

Das zur Entscheidung zwischen diesen Formeln zu Hülfe gezogene Experiment hat uns nunmehr die erforderlichen Anhaltspunkte geliefert, um das Juglon als α-Oxy-α-naphtochinon zu charakterisiren.

War die Formel (I) die richtige, so musste die Juglonsäure ein Dinitroderivat der α-Oxyphtalsäure,



sein, im andern Fall hingegen sich von der isomeren β-Oxyphtalsäure ableiten. Da man voraussetzen durfte, dass bei der Oxydation des Juglons durch Salpetersäure zunächst eine solche Oxyphtalsäure entstehe, welche dann erst durch den weiteren Einfluss der Säure nitrirt werde, konnte man erwarten, dass auch aus fertig gebildeter Oxyphtalsäure, und zwar wahrscheinlich aus der α-Säure durch Nitrirung die Juglonsäure erhalten werden könne.

Die zu diesen Versuchen zu benutzende α-Oxyphtalsäure ist isomer der Baeyer'schen, aus β-Amidophtalsäureester dargestellten Oxyphtalsäure, und ist erst in den letzten Jahren durch O. Miller und O. Jacobsen dargestellt worden, aber auch jetzt noch relativ wenig bekannt und schwer zugänglich. O. Miller[1]) hat sie 1881 in geringer Menge aus dem α-Nitrophtalsäureäthylester durch Reduction mit Zinkstaub, Salzsäure und Alkohol, Diazotirung des entstandenen Amidoproducts und Verseifung des gebildeten Oxysäureäthylesters, ferner auch bei der Oxydation des Acetyl-α-naphtols durch Chromsäure in Eisessig gewonnen, als glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln, deren wässrige Lösung durch Einchlorid intensiv kirschroth gefärbt wird und deren Silbersalz die verlangte Zusammensetzung zeigte.

O. Jacobsen[2]) hat dieselbe Säure zwei Jahre später auf einem gleichfalls sehr umständlichen Wege, nämlich aus Sulfo-*o*-toluylsäure durch Ueberführung in »β-Ortho-homometaoxybenzoësäure«,

$$C_6H_3(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{3}{C}O_2H),$$

in deren Methoxyderivat, Oxydation des letzteren mit Kaliumpermanganat zu Methoxy-*o*-phtalsäure und Entmethylirung der letzteren durch gelindes Schmelzen mit Kali erhalten. Er bezeichnet dieselbe als β-Oxy-*o*-phtalsäure und hat sie (aus Wasser) als compacte, aus kurzen, derben, harten Prismen bestehende, in dem fünffachen Gewicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 246 ff.
[2]) Diese Berichte XVI, 1962.

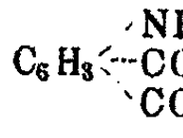
kalten Wassers lösliche Krystallmasse erhalten, von gleicher Eisenchloridreaction. Für das Anhydrid fand er den Schmelzpunkt etwa bei 145 — 148°. Analysen hat er nicht mitgetheilt, dagegen einige Angaben über ihre Salze resp. ihr Verhalten gegen Metallsalze gemacht.

Es ist uns möglich gewesen, die äusserst umständliche und sehr wenig ergiebige Darstellung der Säure nach O. Miller einigermaassen zu verbessern, und dabei statt des Aethylesters die freie α-Nitrophtalsäure zu benutzen. Dieselbe ist nach des Genannten Angaben leicht in grösseren Mengen darstellbar.

Statt Zinn und Salzsäure, durch welche aus ihr zwar Amidophtalsäure, aber nach der Entzinnung beim Eindampfen unter Kohlensäureverlust *m*-Amidobenzoësäure entsteht (O. Miller), wurden Essigsäure und Zinkstaub zur Reduction benutzt. Auf 1 Theil Säure wurden 12 Theile 20procentiger Essigsäure und $1^1/_2$ Theile Zinkstaub verwendet und die Operation in der Kälte durch längeres Stehen vollendet. Die entstandene voluminöse Ausscheidung, abfiltrirt und gewaschen, wurde in kalter, verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit überschüssigem Natriumacetat versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich feine, weisse Nadeln aus, welche sich als ein Doppelsalz von essigsaurem und amidophtalsaurem Zink erwiesen:

Ber. für $C_{10}H_9NO_6Zn$		Gefunden
C	39.47	39.17 pCt.
H	2.96	3.17 »

Die Verbindung hat also wahrscheinlich die Constitution:



Sie löst sich in heissem Wasser fast farblos, in Eisessig mit gelblicher Farbe und grüner Fluorescenz und geht überhaupt leicht in grünfluorescirende Producte über. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt scheint sie keine tiefere Veränderung zu erleiden. In concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht auf, aber bald krystallisiren weisse, farblose Nadeln, offenbar die Salzsäureverbindung der Amidophtalsäure. Kalte Natronlauge löst die Verbindung anfangs klar auf; beim Erwärmen entsteht aber schnell ein weisser Niederschlag, wahrscheinlich Zinkcarbonat, welcher in Säure unter Aufbrausen leicht löslich ist; die Amidophtalsäure dürfte daher Kohlensäureabspaltung erleiden. Es wurden etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an dieser Verbindung erhalten.

Zur Diazotirung wurde diese Verbindung direct verwendet. Die Reaction wurde bei Gegenwart eines grösseren Ueberschusses von Schwefelsäure nach üblicher Methode vorgenommen und die erkaltete

Lösung nach genauer Neutralisirung mit Kalilauge (oder Natronlauge) und starker Einengung mehrfach mit grösseren Aethermengen ausgeschüttelt, so lange der ätherische Auszug noch rothe Reaction mit Eisenchlorid gab[1]). Als Nebenproduct entsteht eine schwerlösliche Säure (wohl *m*-Oxybenzoësäure, durch Kohlensäureabspaltung resultirend), die nicht weiter beachtet wurde. Der noch ziemlich gefärbte Aetherrückstand wurde in das Barytsalz übergeführt, welches übereinstimmend mit O. Jacobsen's Angabe leicht löslich war und nur undeutlich krystallisirte. Dieses wurde von etwas gleichzeitig vorhandenem, schwerer löslichen Barytsalz durch Ausziehen mit wenig Wasser befreit, die Säure durch Zusatz von Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt und von Aether aufgenommen, schliesslich nach dem Abdunsten des letzteren aus wenig Wasser krystallisirt. Sie schoss daraus in derben, nur schwach gelblich gefärbten Prismen an, welche in ausgezeichneter Weise die kirschrothe Eisenreaction geben, ein schwer lösliches Silbersalz bilden und auch sonst die von Jacobsen und Miller beschriebenen Eigenschaften zeigen. Die bei 60—70° getrocknete Säure wurde, da dies seither noch nicht geschehen, der Analyse unterworfen:

	Ber. für $C_8H_6O_5$	Gefunden
C	52.74	52.44 pCt.
H	3.29	3.56 »

Schüttelt man den bei der Darstellung erhaltenen ätherischen Auszug der Oxyphtalsäure mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge concentrirten Kalis, so erhält man eine gelbbraune Abscheidung eines Salzes, welches durch zweimaliges Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle in kaum gelblich gefärbten, seideglänzenden Nadeln anschoss und offenbar saures oxyphtalsaures Kali, $C_6H_3(OH)COOH(COOK)$, ist.

Wir haben dasselbe, wie überhaupt die α-Oxyphtalsäure, nicht weiter untersucht, da O. Miller (nach freundlicher Privatmittheilung) dieselbe weiter zu bearbeiten beabsichtigt, und uns daher im Einverständniss mit genanntem Forscher auf die Nitrirung der Säure beschränkt.

Es ist zu diesem Zweck nicht erforderlich, die Säure erst ganz rein darzustellen; man kann auch die rohe Säure (oder ihr Kalksalz) in wässriger, nicht zu verdünnter Lösung direct mit Salpetersäure ver-

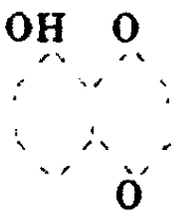
---

[1]) Nach gefl. Privatmittheilung von O. Miller scheint auch die Zinndoppelverbindung der Chlorwasserstoff-α-amidophtalsäure in saurer Lösung durch Kaliumnitrit leicht und ziemlich glatt in die Oxysäure übergeführt werden zu können.

setzen und zum Kochen erhitzen. Fügt man dann nach dem Erkalten eine zur Neutralisation ungenügende Menge Kalilauge hinzu, so scheidet sich ein gelbes Kalisalz in rhombischen Blättchen ab, welches dem früher beschriebenen sauren juglonsauren Kali im Ansehen völlig gleicht, sich gegen Lösungsmittel etc. wie dieses verhält und gleichfalls beim Erhitzen verpufft. Die Analyse bestätigte die Identität mit saurem juglonsaurem Kali (siehe unten)[1]).

Ber. f. $C_6H(OH)(NO_2)_2\begin{cases}COOH\\COOK\end{cases}$		Gefunden
C	30.96	30.77 pCt.
H	0.97	1.09 »

Somit ist der Beweis geliefert, dass die Juglonsäure Dinitro-α-oxyphtalsäure ist, und es kommt also dem Juglon in der That die Constitutionsformel:



zu.

Es mögen an dieser Stelle einige Ergänzungen früherer Mittheilungen über das Juglon und die Juglonsäure Platz finden.

In der vorigen Mittheilung wurde ein durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Juglon entstehendes Oxim, das Jugloxim, $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}O\\N.OH\end{cases}$, beschrieben, ein prächtig charakterisirter, im Aussehen dem Alizarin ähnlicher Körper. Durch Verwendung von zwei Molekülen salzsauren Hydroxylamins und Erhitzen auf 140° im Rohr, entsteht indess ein anderes Einwirkungsproduct, welches in weit helleren, bräunlich-gelben Nadeln aus Eisessig krystallisirt und in diesem weit schwerer löslich ist als das Jugloxim. Auch in Alkohol ist es schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe (heller als Jugloxim), desgleichen ist es noch in Alkalien (mit rothgelber Farbe) löslich. Beim Erhitzen auf etwa 225° verpufft es lebhaft.

Diese Verbindung ist schon damals als ein Doppeloxim des Juglons angesprochen worden. Wir haben sie seitdem in etwas grösserer Menge dargestellt (ihre Reinigung ist übrigens mit Schwierigkeiten verbunden) und gefunden, dass sie thatsächlich ein solches ist:

---

[1]) In den Mutterlaugen ist noch ein anderes, heller gefärbtes Kalisalz enthalten, vielleicht ein Nitroderivat der *m*-Oxybenzoësäure, welches nicht weiter untersucht wurde.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_3$		Gefunden
C	58.82	58.96 pCt.
H	3.92	4.07 »
N	13.72	13.90 »

Sie ist also das Juglondioxim und hat offenbar die Constitution:

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}N.OH\\N.OH.\end{cases}$$

Bekanntlich hat H. Goldschmidt[1]) das Verhalten der beiden Naphtochinone gegen salzsaures Hydroxylamin näher untersucht, und gefunden, dass im α-Chinon nur ein Sauerstoffatom unter Chinoximbildung austauschbar ist, unter Bildung des sog. »Nitroso-α-Naphtols«, während im β-Chinon dieser Austausch zweimal vor sich gehen kann. Die aus β-Naphtochinon entstehende Verbindung ist aber nicht das eigentliche β-Naphtochinondioxim, $C_{10}H_6\begin{cases}N.OH\\N.OH\end{cases}$, sondern ein Anhydrid desselben, von der Formel $C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}>O$. H. Goldschmidt weist zur Erklärung dieser Anhydridbildung auf die Orthostellung der beiden Sauerstoffatome des β-Naphtochinons hin, und somit ist es erklärlich, dass beim Dioxim des Juglons, in welchem sie sich in Parastellung befinden, kein Anhydrid entsteht. Hingegen zeigt die Existenz des Juglondioxims, dass der von H. Goldschmidt ausgesprochene Satz, nur in den Chinonen, deren Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden seien, seien beide gegen die Oximgruppe austauschbar, bei den Oxychinonen nicht zutrifft. Man vergleiche unsere bezügliche Ausführung pag. 212 der ersten Mittheilung. Die Untersuchung des Verhaltens des gewöhnlichen Oxynaphtochinons gegen Hydroxylamin wird in dieser Beziehung von Interesse sein.

Die freie Juglonsäure ist früher beschrieben worden als eine in Wasser, Alkohol und Aether ungemein lösliche Substanz, so dass es schwer halte, sie krystallisirt zu erhalten. Sie hinterbleibt beim Verdunsten ihrer Lösungen als Syrup.

Wir haben seitdem constatiren können, dass sie aus Petroläther, in welchem sie schwer löslich ist, in Form kleiner Kryställchen anschiesst, jedoch ist dieser Weg praktisch zur Reinigung ungeeignet. Der syrupöse Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung der Säure wird durch mehrfaches Verreiben mit warmem Petroläther völlig weiss und fest und konnte nach längerem Stehen über Schwefelsäure direct der Analyse unterworfen werden. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich durch Ammoniakaufnahme bald gelblich.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2066.

	Berechnet für $C_6H(OH)(NO_2)_2(COOH)_2$	Gefunden
N	10.29	10.08 pCt.

Sie ist eine so starke Säure, dass ihr saures Kalisalz aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) unzersetzt krystallisiren kann. Mit Cyankalium giebt sie die Isopurpursäurereaction.

Das saure juglonsaure Kali ist bereits in unserer früheren Mittheilung beschrieben worden. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt die Formel $C_8H_3KN_2O_9$.

	Berechnet	Gefunden
C	30.96	30.67 pCt.
H	0.97	1.14 »

Es krystallisirt mit offenbar einem Molekül Krystallwasser (berechnet 5.49 pCt. H_2O), das es jedoch schon im Exsiccator zu verlieren beginnt (gefunden 4.00 pCt., 3.75 pCt. H_2O; berechnet für $^2/_3$ H_2O 3.72 pCt.). Dasselbe Verhalten zeigt das oben beschriebene synthetisch dargestellte Salz (gefunden 4.10 pCt. H_2O).

Das neutrale Kalisalz krystallisirt in gelbbraunen Blättchen.

Versuche, das Juglon synthetisch darzustellen, sind zwar bereits mehrfach angestellt worden, haben aber noch zu keinem bestimmten Ergebniss geführt. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass unter den durch Oxydation von Acetyl-α-Naphtol nach O. Miller entstehenden Producten in sehr geringer Menge eines enthalten ist, welches die charakteristische Violettfärbung des Juglons mit Natronlauge giebt, im Gegensatz zum α-Naphtochinon, dem Hauptproduct der Reaction; indessen hat die diese Violettfärbung verursachende Substanz seither nicht isolirt werden können. Versuche sind im Gang, in das Diacetyldichlornaphtohydrochinon Graebe's eine Nitrogruppe einzuführen, diese gegen Hydroxyl auszutauschen und dann die Halogenatome gegen Wasserstoff zu ersetzen. Auch ist das Juglon vielleicht aus einem α-α'-Naphtohydrochinon durch Einführung eines neuen Hydroxyls, etwa durch Vermittlung eines als Zwischenproduct darzustellenden Azofarbstoffs, zu erhalten.

42. M. Hönig: Ueber die Einwirkung von Brom und Wasser auf Lävulose.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Mit Rücksicht auf die im letzten Hefte (No. 18, 1885) dieser Berichte erschienene Abhandlung von E. Börnstein und A. Herzfeld »Ueber Oxydation der Lävulose« erlaube ich mir die Mittheilung zu machen, dass ich schon vor längerer Zeit das Studium der Einwirkung von Brom auf wässrige Lösungen von Lävulose neuerdings aufgenommen habe, leider aber durch mannichfache Berufsgeschäfte anderer Art verhindert war, diese Arbeit bis zur Stunde zu einem vollständigen Abschlusse zu bringen. Um mir die weitere Verfolgung dieses Themas ermöglichen zu können, sei es mir gestattet, in Kürze die bisher gefundenen Resultate mitzutheilen.

Angeregt wurden meine Versuche durch die Beobachtung von Kiliani[1]), dass Lävulose beim Behandeln mit Silberoxyd dieselben Oxydationsproducte liefert, die seiner Zeit von Hlasiwetz und Habermann[2]) bei der Einwirkung von Chlor, Wasser und Silberoxyd erhalten wurden. Es liegt daher die Annahme sehr nahe, dass bei der letzt erwähnten Reaction nur das Silberoxd die Bildung der beobachteten Endproducte bedingt, während durch die alleinige Einwirkung des Halogens und Wassers sich ein anderes oder andere primäre Producte — möglicherweise eine der Gluconsäure ähnliche Verbindung — bildet.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich Brom sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100° auf wässrige Lösungen von Lävulose zur Einwirkung gebracht und zunächst beobachtet, dass die Reaction in beiden Fällen etwas verschieden verläuft; bei höherer Temperatur scheint die entstehende Bromwasserstoffsäure auf das primäre Product unter Bildung lactonartiger Körper einzuwirken.

Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde unter folgenden Versuchsbedingungen ausgeführt: Je 50 g aus Inulin gewonnener Lävulose, 300 ccm Wasser und 50 g Brom wurden in gut verschlossenen Gefässen zusammengebracht und unter fleissigem Umschütteln so lange in Berührung gelassen, bis die Farbe der Lösung an Intensität nicht mehr abnahm. Die hierfür beanspruchten Zeiträume sind, wie schon Kiliani beobachtet hat, ziemlich grosse — ungefähr 2—3 Wochen — und man kann sie etwas abkürzen, ohne das Resultat zu beeinflussen, wenn man bei Temperaturen von 30—40° C.

[1]) Ueber Inulin. Gekrönte Preisschrift 1880.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 155, 120.

arbeitet. Die auf diese Art gewonnene Lösung wurde anfänglich in der Weise weiter verarbeitet, dass zunächst mit Hülfe eines Luftstromes unter gleichzeitigem schwachen Erwärmen das überschüssige Brom entfernt, die Flüssigkeit sodann mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, filtrirt und das Filtrat nach dem Einengen mit einem sehr grossen Ueberschuss von 80procentigem Alkohol gefällt wurde. Behufs weiterer Reinigung wurde die Fällung in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol in mehreren Fractionen neuerdings gefällt. Mehrere auf diese Art gewonnene, vollkommen amorph aussehende Barytsalze gaben nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum folgende Baryumgehalte: 32.39, 32.86, 33.13, 33.53 pCt. Die Elementaranalyse ergab bei einem sorgfältig gereinigten Producte: Kohlenstoff 23.44 pCt., Wasserstoff 3.65 pCt.

Diese Zahlen scheinen thatsächlich die Annahme von Börnstein und Herzfeld zu bestätigen, dass bei der Oxydation von Brom in wässrigen Lösungen der Lävulose der Hauptmenge nach dasselbe Product entsteht, wie sie bei der Behandlung von Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung beobachtet haben, nämlich: Trioxybuttersäure. Das Barytsalz der letzteren verlangt nämlich 23.58 pCt. Kohlenstoff, 3.43 pCt. Wasserstoff und 33.66 pCt. Baryum.

Nichtsdestoweniger möchte ich diese Frage noch solange unentschieden lassen, bis durch die Analyse der freien Säure und mehrerer ihrer Salze zahlreicheres Belegmaterial gewonnen ist.

Da die Ausbeute nach der oben beschriebenen Darstellungsmethode eine wenig gute zu nennen ist, so habe ich später versucht, die Reactionsflüssigkeit in folgender Weise zu verarbeiten: Die vom überschüssigen Brom befreite Lösung wurde mit Kaliumcarbonat übersättigt und hierauf mit Aether ausgeschüttelt; dabei gingen sehr geringe Mengen eines Körpers, dessen Natur bisher nicht festgestellt werden konnte, in Lösung. Die Flüssigkeit wurde sodann mit einer der verwandten Menge kohlensauren Alkalis äquivalenten Quantität Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Aether ausgeschüttelt, als noch etwas in Lösung ging. Die eingedunstete ätherische Flüssigkeit scheidet zunächst immer Krystalle von Oxalsäure aus, und die von denselben befreite Masse konnte bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ebenso wenig gelang es mir bisher, ein gut krystallisirendes Salz darzustellen, und ich kam daher auch noch nicht in die Lage, über etwas grössere Quantitäten reiner, freier Säure verfügen zu können.

Bemerken will ich noch, dass ich die Bildung von Ameisensäure und Glycolsäure in irgendwie nennenswerthen Mengen nicht beobachten konnte.

Brünn, 25. Januar 1886. Laboratorium des Prof. Habermann.

43. G. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung des Aetzkalis auf siedendes Pyrrol.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Schon seit einigen Jahren bedienen wir uns an Stelle des Kaliums des Aetzkalis, um das Pyrrol aus dem Thieröl zu gewinnen. Wenn Pyrrol einige Zeit mit festem Kali gekocht wird, so löst sich das letztere vollkommen auf, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem festen Krystallkuchen, der aus zwei deutlich von einander zu unterscheidenden Schichten gebildet wird. Die obere Schicht, etwas dunkler gefärbt und feiner krystallinisch, besteht aus Pyrrolkalium, die untere, heller gefärbte Schicht besteht aus Aetzkali, welches nach unserer Meinung das bei der Reaction freiwerdende Wasser gebunden hat:

$$C_4H_4NH + KOH = C_4H_4NK + H_2O.$$

Die Thatsache, dass das Pyrrol im Stande ist, sich direct mit dem Aetzkali zu verbinden, ist schon Anderson[1]) bekannt gewesen; und nur dem Umstande, dass er sich dieser Reaction blos zur Reinigung des Pyrrols, nicht aber zu seiner Gewinnung aus dem Thieröl bedient und sie demgemäss nur nebenbei bemerkt, ist es wohl zuzuschreiben, dass sie so lange unbeachtet geblieben ist. Wir selbst beobachteten dieses Verhalten des Pyrrols, als wir dasselbe mit Aetzkali zu trocknen unternahmen und zufällig einige Zeit erhitzten, erst dadurch wurden wir denn auch auf die bisher nicht beachtete Beobachtung Anderson's aufmerksam.

Vor einiger Zeit hat Knorr (diese Berichte XVIII, 1561) die Beobachtung gemacht, dass der Dimethylpyrroldicarbonsäureester durch Vermischen mit Kali in concentrirter, alkoholischer Lösung in seine Kaliumverbindung übergeht, welche durch Wasser wieder zersetzt wird. Es verhält sich demnach das Pyrrol genau analog diesem seinem Derivat.

Dieses Verhalten des Pyrrols kann in folgender Weise zur Gewinnung desselben aus dem Thieröl benutzt werden.

Die Fraction, welche das Pyrrol enthält, wird nach entsprechender Reinigung mit einem grossen Ueberschuss reinen Aetzkalis am Rückflusskühler im Oel- oder Metallbade gekocht, bis die feste Masse vollkommen geschmolzen ist und die beiden oben erwähnten Schichten bildet. Man lässt nunmehr erkalten, giesst das unverändert gebliebene Oel (Kohlenwasserstoffe und Spuren von Pyridinbasen) ab und wäscht die feste, fein gepulverte Krystallmasse sorgfältig mit wasserfreiem Aether aus. Das Gemisch von Pyrrolkalium und Aetzkali wird nun-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 105, 352.

mehr mit Wasser behandelt und im Dampfstrome destillirt. Das so gewonnene Pyrrol siedet constant zwischen 130—131°. [1])

Aetznatron wirkt unter den angegebenen Bedingungen nicht auf Pyrrol ein, wie ja auch das Natrium selbst nur in geschlossenen Röhren und bei sehr hoher Temperatur auf das Pyrrol einwirkt.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

---

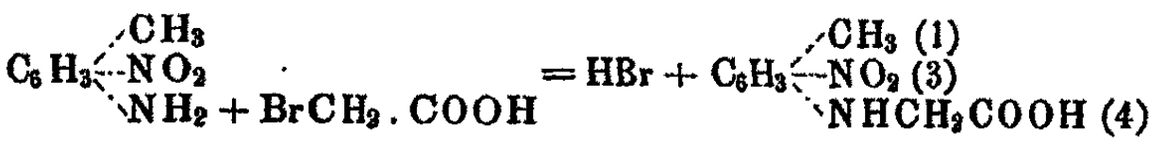
44. R. Leuckart: Ueber *m*-Nitro-*p*-Tolylglycin bezw. dessen Reductionsproduct »Oxydihydrotoluchinoxalin« und *m*-Nitro-*p*-Toluylsäurenitril.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

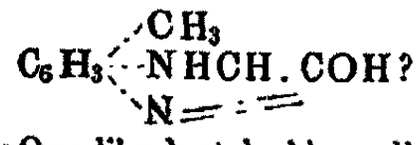
(Eingegangen am 29. Januar.)

In dem mir heute zugehenden Hefte dieser Berichte theilte Hr. J. Plöchl [2]) eine Reihe von Versuchen mit, welche denselben zu der Synthese einiger »Chinoxalinderivate« führten. Bezugnehmend auf diese Abhandlung, sehe ich mich zu der Mittheilung veranlasst, dass seit längerer Zeit schon, bereits vor dem Bekanntwerden der ersten Untersuchungen von O. Hinsberg, Herr A. Herrmann sich im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung mit Versuchen beschäftigt hat, welche in gleicher Weise, wie es jetzt auch Hrn. Plöchl gelungen ist, die Synthese derartig constituirter Verbindungen bezweckten.

In derselben Weise wie Plöchl, haben wir durch Einwirkung von *m*-Nitro-*p*-Toluidin auf Bromessigsäure Orthonitrotolylglycin dargestellt.



und durch Reduction desselben unter Wasserabspaltung die »Anhydroverbindung«



»Oxydihydrotoluchinoxalin«

erhalten. Die Angaben von Plöchl können wir namentlich auch in

---

[1]) Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XII, 1536.

[2]) Diese Berichte XIX, 6.

ihren Beziehungen zu den Beobachtungen von O. Hinsberg[1]) allenthalben bestätigen; durch eine eingehende Untersuchung, welche wir in Angriff genommen haben, hoffen wir auch die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen klar legen zu können. Trotz der nunmehr erfolgten Mittheilung von Plöchl glauben wir nicht veranlasst zu sein, unsere Versuche über denselben Gegenstand abzubrechen, da die Mittheilung der erwähnten Reaction und Verbindungen bereits vor längerer Zeit (15. August 1885) der Redaction dieser Berichte von uns zugegangen, deren Publication jedoch aus redactionellen Gründen unliebsam verzögert ist, wir hoffen vielmehr bald in der Lage zu sein, dieser kurzen Mittheilung ausführlichere Beobachtungen folgen lassen zu können.

Im Anschluss an diese Mittheilung bemerke ich, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Holzborn mit Versuchen beschäftigt bin, durch Reduction säuresubstituirter orthonitrirter Benzylaminderivate den Cinnolin- bezw. Chinoxalin-Körpern isomere Verbindungen zu erhalten

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdots NHCO\cdots CH_3 & (1)\\ NO_2 + H_6 & (2)\end{cases} = 3H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH_2NH\cdots C\cdots CH_3,\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad N\end{cases}$$

deren Sauerstoffderivate allerdings unterdess von Weddige[2]), ausgehend vom Anthranilsäureamid, dargestellt sind. Als Ausgangsproduct für diese Versuche dient *m*-Nitro-*p*-tolunitril $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ NO_2 & (3)\\ CN & (4)\end{cases}$, welches wir nach der eleganten Methode von Sandmeyer[3]) leicht aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin erhalten konnten. Die Verbindung schmilzt bei 99—100° und sind wir augenblicklich mit der Untersuchung ihrer Reductionsproducte sowie von Derivaten derselben beschäftigt, über deren Resultate wir bald berichten zu können hoffen.

Göttingen, 28. Januar 1886.

Eine Mittheilung über die in obiger Notiz beschriebenen Verbindungen ist der Redaction bereits am 15. August zugegangen. Die früher eingesandte Abhandlung ist dem Verfasser mit dem Ersuchen um Ausführung einiger von der Publications-Commission gewünschter redactioneller Aenderungen wieder zugestellt worden. Die Redaction.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2870.
[2]) Journ. für prakt. Chemie XXXI, 124.
[3]) Diese Berichte XVII, 2653.

45. Richard Koreff: Ueber einige Abkömmlinge des β-Naphtochinons.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Auf Veranlassung meines verehrten Lesers, Hrn. Prof. Goldschmidt, habe ich die nähere Untersuchung des Diisonitrosonaphtalin-dihydrürs oder β-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\NOH\end{matrix}$, unternommen.

Diese Verbindung, die sich vom β-Naphtochinon durch Ersatz zweier Sauerstoffatome durch 2 Isonitrosogruppen ableitet, wurde zuerst von H. Goldschmidt und Hans Schmid durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf beide β-Naphtochinonoxime (o-Nitrosonaphtole) der Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}O\ (\beta)\\NOH\ (\alpha)\end{matrix}$ und $C_{10}H_6\begin{matrix}O\ (\alpha)\\NOH\ (\beta)\end{matrix}$ erhalten.

Ich stellte mir zu meinen Zwecken den Körper aus ersterer Verbindung, die jetzt in beliebiger Quantität von Kahlbaum bezogen werden kann, nach der Vorschrift von H. Goldschmidt und H. Schmid dar.

Nachdem dem Körper die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\ (\alpha)\\NOH\ (\beta)\end{matrix}$ zukommt, er also 2 Isonitrosogruppen in benachbarter Stellung hat, so wäre anzunehmen, dass beide Wasserstoffatome dieser Gruppen einen sauren Charakter haben und sich deshalb leicht durch Metalle ersetzen lassen müssten. Goldschmidt und Schmid erhielten auch seinerzeit ein Natrium- und ein Silbersalz, ohne sie jedoch näher zu untersuchen. Wie ich nun gefunden habe, lassen sich auch Calcium-, Baryum-, Strontium-Magnesiumsalze darstellen, indem man die ammoniakalische Lösung des β-Naphtochinondioxims mit den entsprechenden Salzen erwärmt. Genauer untersucht habe ich nur das

Silbersalz des β-Naphtochinondioxims.

1.5 g des β-Naphtochinondioxims wurde in wenig alkoholischem Ammoniak gelöst und mit einem Ueberschuss von alkoholischer Silbernitratlösung gefällt. Es fiel sofort das Silbersalz in Form eines dunkelrothen Niederschlages, welcher abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet wurde.

Silberbestimmung.

I. 0.1446 g Substanz gaben 0.0527 Silber,
II. 0.2508 g » » 0.0927 »

Ber. für $C_{10}H_7N_2O_2Ag$		Gefunden	
Ag	36.92	I.	36.44 pCt.
		II.	36.96 »

Aus diesen Analysen geht hervor, dass in dem Diisonitrosonaphtalindihydrür nur ein Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar ist, aller Wahrscheinlichkeit ist dies der β-Wasserstoff, wie sich aus der

ergeben hat. Um zu diesen zu gelangen, stellte ich mir das Silbersalz in grösserer Menge dar und liess darauf in ätherischer Lösung die berechnete Menge von Jodmethyl einwirken. Nachdem einige Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht worden war, wurde die ätherische Lösung unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt und nachher unter dem Vacuum langsam verdunsten gelassen. Es hinterblieb ein gelbes, an der Luft sich rasch bräunendes Oel, welches in Alkalien löslich ist. Seiner unerquicklichen Eigenschaften und der schlechten Ausbeute wegen konnte es nicht analysirt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte ich es hier mit dem β-Methyläther des β-Naphtochinondioxims von der Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}NOCH_3\ (\beta)\\ NOH\ (\alpha)\end{matrix}$ zu thun. Ich erhielt diesen Körper, wie später gezeigt wird, auch auf einem andern Wege, wodurch diese Ansicht bestätigt wurde.

α-Methyläther des β-Naphtochinondioxims.

Bei der Darstellung dieses Aethers ging ich direct vom α-Nitroso-β-Naphtol aus, stellte mir den von Ilinski[1]) bereits näher untersuchten Methyläther dar und behandelte denselben mit Hydroxylamin. 2.5 g des Aethers und 1 g salzsaures Hydroxylamin wurden zuerst in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade mit Rückfluss erwärmt. Bei dieser Methode zeigte es sich aber, dass sich Diisonitrosonaphtalindihydrür gebildet hatte, da die Salzsäure wahrscheinlich verseifend auf den zuerst entstandenen Aether wirkte. Die Einwirkung musste deshalb auf andere Weise vorgenommen werden, und zwar so, das man freies Hydroxylamin in Anwendung brachte. Ich nahm dieselben Quantitäten des Aethers, löste denselben in Alkohol und setzte die mit Natriumalkoholat neutral

[1]) Diese Berichte XVII, 2588.

gemachte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin hinzu. Man darf jedoch hierbei keinen Ueberschuss an Natrium anwenden, da sonst der Versuch ebenfalls fehlschlägt. Kocht man die alkoholische Lösung des Aethers mit freiem Hydroxylamin, so bemerkt man schon nach kurzem Stehenlassen der Flüssigkeit eine Ausscheidung von grünlich gelben Krystallnadeln, welche auf die Art gereinigt werden, dass man die alkoholische Lösung mit Thierkohle kocht und dann auskrystallisiren lässt. Im reinen Zustande ist der Körper hellgelb gefärbt und zeigt den Schmelzpunkt 158—159°. In Wasser ist er unlöslich, in alkalischen Flüssigkeiten löst er sich mit gelber Farbe. Die Analysen stimmten auf die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\NOCH_3\end{matrix}$.

0.2270 g Substanz gaben 0.5402 Kohlensäure und 0.1098 Wasser.

0.2333 g » » bei 20° C. und 725 mm Druck 28.3 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	65.34	64.89 pCt.
H	4.95	5.36 »
N	13.86	13.88 »

Daraus ergiebt sich, dass also ein Diisonitrosonaphtalindihydrür vorliegt, in welchem ein Wasserstoffatom einer Isonitrosogruppe und zwar das in der α-Stellung durch CH_3 ersetzt ist. Die Constitution geht aus seiner Bildung hervor:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O\\NOCH_3\end{matrix}\begin{matrix}(\beta)\\(\alpha)\end{matrix} + H_2NOH = H_2O + C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\NOCH_3\end{matrix}\begin{matrix}(\beta)\\(\alpha).\end{matrix}$$

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Methyläther des β-Nitroso-α-naphtols.

Ich stellte mir nach der Vorschrift von Henriques und Ilinski[1]) β-Nitroso-α-naphtol dar und verwandelte dasselbe in den bereits von Fuchs[2]) dargestellten Methyläther. Auf diesen liess ich in gleicher Weise freies Hydroxylamin einwirken, wie ich dies beim isomeren Aether gethan. Bei diesem Process musste sich der α-Methyläther des Diisonitrosonaphtalindihydrürs bilden,

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O\\NOCH_3\end{matrix}\begin{matrix}(\alpha)\\(\beta)\end{matrix} + H_2NOH = H_2O + C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\NOCH_3\end{matrix}\begin{matrix}(\alpha)\\(\beta).\end{matrix}$$

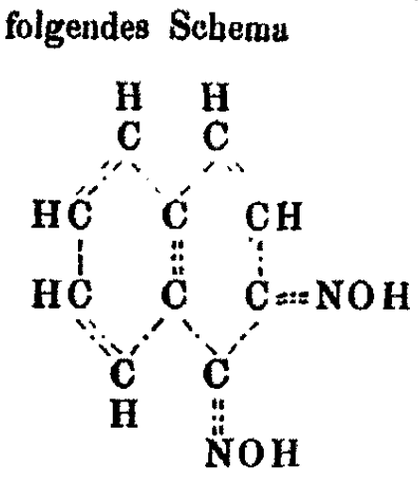
Hierbei resultirte ein hellgelbes Oel, welches sich beim Stehen an der Luft bräunte und in Alkalien löslich war. Es war dasselbe jedenfalls der gesuchte Aether und dieselbe Verbindung, die ich vorher

[1]) Diese Berichte XVIII, 704.
[2]) Diese Berichte VIII, 600.

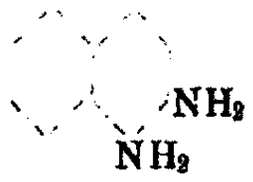
durch Einwirkung von Methyljodid auf Silbersalz erhalten hatte. Daraus ginge hervor, dass das Silbersalz die Constitution $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\ (\alpha)\\NOAg\ (\beta)\end{cases}$ haben muss. Es wäre demnach nur die β-Isonitrosogruppe allein, welche ihren Wasserstoff durch Metalle vertreten lässt.

Reduction des β-Naphtochinondioxims.

Das Diisonitrosonaphtalindihydrür musste sich durch Wasserstoff leicht reduciren lassen. In Anbetracht dessen, dass die Constitution dieses Körpers durch folgendes Schema



ausgedrückt ist; war bei der Reduction ein Naphtylendiamin folgender Constitution zu erwarten:



Seiner Zeit hat Griess [1]) bei der Reduction des Einwirkungsproductes von Diazobenzolsulfosäure auf β-Naphtylamin ein Naphtylendiamin erhalten, welches später von Lawson [2]) näher untersucht wurde, und in welchem derselbe die beiden Amidogruppen als benachbart annimmt. Nun hat sich bei der Reduction des Diisonitrosonaphtalindihydrürs ein Naphtylendiamin ergeben, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Griess und Lawson gewonnenen übereinstimmt.

Die Reduction wurde mit 2.5 g β-Naphtochinondioxim ausgeführt, indem dasselbe in Alkohol gelöst und mit 9.5 g Zinnchlorür aufgekocht wurde. Es trat sofortige Lösung ein und die Reactionsmasse wurde nun in einen grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure gegossen. Sofort schieden sich röthlich gefärbte Krystalle aus, welche sich später als salzsaures Salz eines Naphtylendiamins herausstellten.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2193.

[2]) Diese Berichte XVIII, 800, 2425.

Behufs Reinigung wurden dieselben von der überschüssigen Salzsäure abgegossen, in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und abermals in concentrirte Salzsäure eingetragen. Nach dreimaligem Wiederholen dieser Operation gelang es mir endlich, ziemlich ungefärbte Krystalle zu erhalten, welche sich durch die Analyse als salzsaures Naphtylendiamin von der Formel $C_{10}H_6\begin{cases}NH_2,HCl\\NH_2,HCl\end{cases}$ erwiesen.

0.2288 g Substanz gaben bei 24° C. und 725 mm Druck 24.7 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2Cl_2$	Gefunden
N	12.12	11.52 pCt.

Ich habe aus diesem salzsauren Salz nach dem Vorgange von Lawson die freie Base dargestellt, indem ich eine kleine Partie des salzsauren Salzes in Wasser löste und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzte. Es schieden sich farblose Kryställchen aus, welche wegen der raschen Zersetzlichkeit sofort abgesaugt werden mussten. Dieselben wurden abgepresst und im Vacuum getrocknet. Dabei zeigte es sich aber, dass sie sich rasch zersetzen und verfärben. Unter solchen Umständen konnte keine Analyse gemacht werden und ich musste mich mit der Bestimmung des Schmelzpunktes begnügen, welcher bei 90° lag. Der Schmelzpunkt des von Griess hergestellten Körpers liegt nun bei 95° und schon dieses spricht für die Identität meines Naphtylendiamins mit dem von Griess. Um neue Belege für die Identität zu erbringen, stellte ich mir jene chinoxalinartigen Verbindungen dar, welche Lawson[1]) aus dem Naphtylendiamin von Griess gewonnen hat.

Diphenylnaphtochinoxalin.

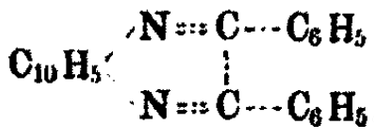
Das salzsaure Naphtylendiamin wurde mit Alkohol übergossen, und durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak in Lösung gebracht. Daraufhin wurde die berechnete Menge von in Alkohol gelösten Benzils hinzugegossen und einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Binnen Kurzem fingen sich Kryställchen abzuscheiden an, welche einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse bewies, dass sich ein Molekül Naphtylendiamin mit einem Molekül Benzil unter Austritt von 2 Molekülen Wasser condensirt hatten.

0.2320 g Substanz gaben bei 24° C. und 724 mm Druck 17.7 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{16}N_2$	Gefunden
N	8.44	8.14 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2426.

Die Constitution des Körpers ist nach seiner Entstehung durch folgende Formel auszudrücken:



Im reinen Zustande stellt der Körper hellbraune Blättchen dar vom Schmelzpunkte 147—148°, und stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Lawson aus seinem Naphtylendiamin und Benzil erhaltenen Condensationsproducte überein.

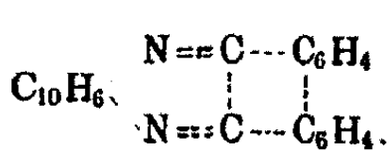
Diphenylennaphtochinoxalin.

Gleiche Gewichtstheile salzsaures Naphtylendiamin und Phenantrenchinon wurden, das erstere in Alkohol unter Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak, gelöst, das letztere in eisessigsaurer Lösung zusammengebracht und einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten schieden sich nun die Krystalle des Einwirkungsproductes aus, welche abfiltrirt und aus Benzol umkrystallisirt wurden.

0.1125 g Substanz gaben bei 22° und 720 mm Druck 8.5 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{14}N_2$	Gefunden
N	8.44	8.13 pCt.

Im reinen Zustande stellt der Körper bräunlich gefärbte Nädelchen dar, welche den Schmelzpunkt von 264° zeigten. In seinen Eigenschaften stimmte er mit dem von Lawson erhaltenen Condensationsproducte überein, welcher angiebt, dass derselbe bis 273° schmilzt. Nach seiner Bildungsweise musste dem Körper folgende Constitution zukommen:



Durch diese Condensationversuche war die Identität meines Naphtylendiamins mit dem von Griess erhaltenen nachgewiesen, zugleich war dies auch mit dem β-Naphtochinon in directen Zusammenhang gebracht. Es ist dadurch festgestellt, dass sich in diesem Naphtylendiamin die beiden Amidogruppen in derselben Stellung zu einander befinden, welche den Sauerstoffatomen im β-Naphtochinon zukommt.

Oxydation des β-Naphtochinondioxims.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Prof. H. Goldschmidt versucht, das β-Naphtochinondioxim zu oxydiren; er hoffte auf diesem Wege zu einem Dinitronaphtalin zu gelangen. Die Oxydationsversuche, die durch die Einwirkung von Ferridcyankalium auf eine alkalische Lö-

sung des Dioxims ausgeführt wurden, ergaben einen in weissen Nadeln krystallisisenden Körper vom Schmelzpunkt 126° C., dessen Analyse aber nicht auf ein Dinitronaphtalin stimmte. Später hat Hr. Dr. Schmid die Oxydation von Neuem versucht, indem er Salpetersäure auf eine Eisessiglösung des Dioxims einwirken liess. Hierbei, wie auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, war er ebenfalls zu der Verbindung vom Schmelzpunkt 126° gelangt.

Ich habe nun diesen Körper näher studirt und mir grössere Quantitäten desselben auf folgende Weise hergestellt. Das rohe Dioxim wurde in überschüssigem Alkali gelöst, die filtrirte Lösung mit einer heissen Ferridcyankaliumlösung versetzt und aufgekocht. Es schied sich ein compacter, hellgelber Niederschlag aus, der filtrirt und mehrmals aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde. So erhielt ich farblose lange, dünne Nadeln vom Schmelzpunkte 126° C. Eine Reihe von Präparaten, von verschiedenen Darstellungen, wurden nun der Analyse unterworfen. Hierbei ergab es sich, dass dem Körper die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ zukommen muss, dass er sich also vom β-Naphtochinondioxim durch einen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet.

I. 0.1716g Substanz gaben 0.4074g Kohlensäure und 0.0629g Wasser,
II. 0.2679g » » 0.6374g » » 0.0949g »
III. 0.1830g » » 0.436 g » » 0.0593g »
IV. 0.0869g » » bei einer Temperatur von 22° und 730 mm Druck 11.7 ccm für Stickstoff,
V. 0.0890g » » bei einer Temperatur von 21° und 713 mm Druck 12.7 ccm für Stickstoff.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{10}H_6N_2O_2$
C	64.75	64.91	64.67	—	—	64.52 pCt.
H	4.07	3.93	3.60	—	—	3.23 »
N	—	—	—	14.76	15.20	15.02 »

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin, ist aber in Wasser, Alkalien und Säuren, selbst in concentrirten unlöslich. Es scheint nach den oben mitgetheilten Versuchen unter Anwendung nahezu sämmtlicher Oxydationsmittel dieser Körper zu entstehen. Ich selbst habe mich überzeugt, dass er durch die Einwirkung von Silberoxyd auf alkalische Lösungen des Dioxims auch erhältlich ist. Hingegen entsteht der Körper nicht, wenn man anstatt des Naphtochinondioxims von seinem Anhydrid, $C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}>O$, ausgeht. Als eine eisessigsaure Lösung desselben mit Salpetersäure ver-

setzt, erwärmt wurde, war keinerlei Einwirkung zu beobachten. Um über die Constitution der Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ Aufschluss zu erhalten, suchte ich dieselbe zu reduciren. Zuerst liess ich auf eine alkoholische Lösung derselben Zinnchlorür einwirken, doch schied sich beim Eingiessen dieser Mischung in Salzsäure die gesammte Menge des Körpers unverändert wieder aus. Nachher kochte ich eine Partie desselben Körpers mit Zinnchlorür und Salzsäure längere Zeit hindurch; auch in diesem Falle war keine Einwirkung wahrzunehmen Ebenso konnte auch durch die Reaction von Natrium auf alkoholische Lösungen eine Reduction nicht bewirkt werden. Der Körper schliesst sich in dieser seiner Unfähigkeit, reducirt zu werden, an das Benzolazimidonaphtalin von Zincke [1]) an, das ja auch durch die Oxydation eines β-Naphtochinonabkömmlings, der Verbindung $C_{10}H_6\begin{cases}NH\\NNHC_6H_5\end{cases}$ erhalten wurde.

Es wäre möglich, dass die Constitution des Oxydationsproductes durch die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}NO\\\vdots\\NO\end{matrix}$ ausgedrückt wäre. In diesem Falle wären bei der Oxydation lediglich die beiden Wasserstoffe der Isonitrosogruppe angegriffen worden.

Um mich nun zu überzeugen, dass dies wirklich der Fall ist, dass nicht etwa Wasserstoffe des Naphtalinkerns bei der Oxydation herausgenommen werden, untersuchte ich auch noch die

Oxydation des β-Diphenylglyoxims.

Diese Verbindung, welche die Constitutionsformel

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdots CNOH\\\vdots\\C_6H_5\cdots CNOH\end{matrix}$$

hat, wurde von Goldschmidt [2]) durch Erhitzen einer alkoholischen Benzillösung mit salzsaurem Hydroxylamin auf 150° erhalten.

Wenn bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtochinondioxim wirklich nur die Isonitrosogruppen angegriffen werden, so war zu erwarten, dass das Diphenylglyoxim oxydirt in einen der Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ analogen Körper der Formel

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdots C=\!=NO\\\vdots\quad\quad\vdots\\C_6H_5\cdots C=\!=NO\end{matrix}$$

übergehe. Ich stellte mir eine grössere Quantität des Diphenylglyoxims dar, löste dasselbe in überschüssigem Alkali und oxydirte

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3136.

[2]) Diese Berichte XV, 2176.

es ebenfalls mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz. Beim Erhitzen schied sich ein hellgelber Niederschlag ab, durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Zusatz von Thierkohle erhielt ich das Oxydationsproduct endlich als farblose, glänzende flache Nadeln vom Schmelzpunkt 114°.

Die Analyse ergab, dass der neue Körper wirklich 2 Wasserstoffatome weniger enthielt, als das Ausgangsproduct.

0.1568 g Substanz gaben 0.4053 g Kohlensäure und 0.0632 g Wasser.

0.1323 g » » bei 23° und 712 mm Druck 14.8ccm feuchter Stickstoff.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	70.59	70.49 pCt.
H	4.21	4.48 »
N	11.77	11.78 »

Es scheint also der Oxydationsprocess in ganz analoger Weise verlaufen zu sein. Dies spricht dafür, dass bei der Oxydation des Naphtochinondioxims keinerlei Einwirkung auf die Wasserstoffe des Naphtalinkerns erfolgt sein kann. Es scheint also die Constitutionsformel $C_{10}H_6\begin{matrix}NO\\|\\NO\end{matrix}$ die wahrscheinlichste für die Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ zu sein.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

46. Hugo Jaekel: Ueber eine Disulfosäure des Thiophens und die entsprechende Dicarbonsäure.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vorliegende Arbeit habe ich, veranlasst durch meinen hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Victor Meyer, im Sommersemester 1884 begonnen. Durch mancherlei Ursachen hat sich aber die Vollendung derselben verzögert, so dass ich erst jetzt an die Veröffentlichung derselben gehen kann.

Der Plan der Arbeit war der folgende: Thiophenmonosulfosäure sollte durch die Einwirkung von Schwefelsäure in Thiophendisulfosäure verwandelt und diese dann mittelst der Merz'schen Synthese in ein Dicyanthiophen und eine Thiophendicarbonsäure übergeführt werden. Es ist in der That gelungen, diese Umwandlungen vorzunehmen.

Sulfurirung der Thiophenmonosulfosäure.

Anfänglich versuchte ich die Sulfurirung in der Weise vorzunehmen, dass ich das Bleisalz oder Baryumsalz der Thiophenmonosulfosäure mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd in Röhren einschloss und diese 6—10 Stunden auf ca. 120° erhitzte. Die so erhaltene Reactionsmasse war halbfest und schwarz und zeigte starken Geruch nach schwefliger Säure. Aus ihr liess sich durch Lösen in Wasser und Neutralisiren mit Baryumcarbonat eine geringe Menge von thiophenmono- und disulfosaurem Baryum isoliren. In einem Falle erhielt ich beim Concentriren der Lösung der Barytsalze eine Krystallisation von perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich durch die Analyse als methylendisulfosaures Baryum erwiesen.

0.107 g Substanz gaben bei 120° 0.0115 g Wasser ab.

	Gefunden	Ber. für $CH_2S_2O_6Ba + 2H_2O$
H_2O	10.74	10.37 pCt.

0.0955 g wasserfreies Salz gaben 0.0752 g $BaSO_4$ entsprechend 0.0426 g Baryum.

	Gefunden	Ber. für $CH_2S_2O_6Ba$
Ba	44.60	44.05 pCt.

Da beim Erhitzen im Rohr das Thiophen zum grossen Theil zerstört wurde, so versuchte ich, thiophenmonosulfosaures Blei auf dem Wasserbade mit rauchender Schwefelsäure zu erwärmen. Wenn ich auch, wie der Versuch ergab, auf die Weise eine Quantität Thiophendisulfosäure erhielt, so war doch auch dieses Verfahren mit zu grossen Verlusten durch Zerstörung des Thiophens verbunden. Es gelang mir endlich auf folgendem Wege bessere Ausbeuten an Disulfosäure zu erhalten.

Das rohe Bleisalz der Thiophenmonosulfosäure, das frei von Benzolverbindungen war, hingegen andere, zum Theil mechanische Verunreinigungen enthielt, wurde, um es von letzteren zu befreien, in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Trockene eingedampft. Das so gewonnene reinere Präparat wurde unter stetem Umrühren mit rauchender Schwefelsäure — auf 80 g Bleisalz ca. 100 g Säure — vermischt. Die Reactionsmasse erwärmt sich stark, schwärzt sich, wird gegen Ende ziemlich gleichmässig dickflüssig und fängt dann an, schweflige Säure abzugeben. Jetzt unterbrach ich die Reaction, indem ich die Masse in Wasser goss, worin sie sich grösstentheils mit braungrüner Farbe löste. Ein Mehr von Schwefelsäure scheint, wie ich mich durch einen Nebenversuch mit der doppelten Menge überzeugte, an dem Vorgange nichts zu ändern. Obige Lösung sättigte ich in der Wärme mit Bleicarbonat, filtrirte die Lösung des entstandenen Bleisalzes ab und dampfte sie auf ein kleineres Volum ein. Dann stellte ich durch Umsetzung mittelst Kaliumcarbonat das Kalisalz dar, filtrirte

vom Bleicarbonat ab, behandelte die Kalisalzlösung mit Thierkohle, filtrirte und dampfte zur Krystallisation ein. Die Darstellung grösserer Mengen des Kalisalzes als Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche war eine sehr umständliche und zeitraubende, weil die Bleiniederschläge ein tüchtiges Auswaschen verlangen und dadurch grosse Flüssigkeitsmengen entstehen.

Thiophendisulfosaures Kalium, $C_4SH_2\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + H_2O$.

Das auf eben beschriebenem Wege erhaltene Kalisalz liess sich aus der Lösung durch Eindampfen bis zu einer gewissen Grenze in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, dann fingen die Krystallisationen an, immer undeutlicher zu werden, bis aus der letzten Mutterlauge Krystalle gar nicht mehr erhältlich waren. Das in Krystallen ausgeschiedene Salz zeigte, je weiter nach der ersten Krystallisation hin, desto mehr Neigung zu verwittern, das in undeutlichen Krystallisationen erhaltene und vor allem der zur Trockene eingedampfte Rest waren hygroskopisch.

Da es nicht unmöglich schien, dass die Verschiedenartigkeit der Krystallisationen daher rührte, dass die Kalisalze zweier isomeren Thiophendisulfosäuren vorlagen, so untersuchte ich die einzelnen Partien des Salzes genauer. Es stellte sich heraus, dass in den letzten Mutterlaugen beinahe nur thiophenmonosulfosaures Kalium enthalten war. Dies wurde in der Weise nachgewiesen, dass die trockene Salzmasse durch Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt wurde, welch letzteres ich mittelst Ammoncarbonat in das Sulfamid verwandelte. Dieses wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Krystallen vom Schmelzpunkt 142° erhalten und erwies sich durch eine Stickstoffbestimmung als Thiophenmonosulfamid, $C_4H_3S.SO_2.NH_2$.

0.177 g Substanz gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.SO_2.NH_2$
N	8.70	8.59 pCt.

Das Salz der Thiophenmonosulfosäure rührt offenbar daher, dass die Sulfurirung des Bleisalzes keine vollständige gewesen war. Sein Vorhandenhein erklärt das verschiedene Aussehen und Verhalten der einzelnen Krystallisationen des Kalisalzes. Dass das thiophendisulfosaure Kalium, aus dem die ersten Krystallisationen bestanden, nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von zwei Isomeren gewesen wäre, liess sich trotz sorgfältiger Untersuchung nicht nachweisen.

Das thiophendisulfosaure Kalium ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, schön ausgebildeten Prismen,

bisweilen in mehrere Centimeter langen, haarfeinen Nadeln. Trotz der Leichtigkeit, mit der man dasselbe in auffallend schönen Krystallen, also anscheinend in grösster Reinheit, erhalten kann, ist es mir nicht gelungen, eine der Theorie gut entsprechende Analyse zu bekommen.

Wasserbestimmung:

1) 0.4423 g Salz gaben bei 165° 0.018 g Wasser ab.
2) 0.412 » » » » 180° 0.022 » » »
3) 0.404 » » » » 210° 0.02175 » » »

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_4H_2S_3O_6K_2 + H_2O$
H_2O	4.069	5.33	5.38	5.32 pCt.

Kaliumbestimmung (im wasserfreien Salz):

1) 0.4243 g Substanz gaben 0.2238 g K_2SO_4 = 0.1004 g K.
2) 0.39 » » » 0.2065 » » = 0.0927 » »
3) 0.38225 » » » 0.20345 » » = 0.09133 » »

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_4H_2S_3O_6K_2$
K	23.66	23.76	23.89	24.42 pCt.

Versuche, durch Zusammenschmelzen des Kalisalzes mit Kalihydrat zu dem Analogon des Resorcins zu gelangen, ergaben negative Resultate; desgleichen blieben Versuche, durch Zusammenschmelzen des Kalisalzes mit ameisensaurem Natrium die Carbonsäure zu erhalten, ohne Erfolg.

Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure erhitzt gab das Kalisalz, wie auch die weiter unten beschriebenen Derivate der Thiophendisulfosäure, sehr schön die Indopheninreaction.

Thiophendisulfosaures Natrium, $C_4SH_2\begin{matrix}SO_3.Na\\SO_3.Na\end{matrix} + 3H_2O$.

Aequivalente Mengen von thiophendisulfosaurem Baryum und Natriumcarbonat wurden in Lösung zur Reaction gebracht, das gebildete thiophendisulfosaure Natrium vom Baryumcarbonatniederschlage abfiltrirt und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser und daraus in weissen, strahlig gruppirten Nadeln zu erhalten. Die Analyse bestätigte die Formel.

Wasserbestimmung.

0.214 g Salz verloren bei 125° 0.0335 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4S_3H_2O_8Na_2 + 3H_2O$
H_2O	15.65	15.78 pCt.

Natriumbestimmung (im wasserfreien Salz):

0.1805 g ergaben 0.0896 g Na_2SO_4, mithin 0.029 g Natrium.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S_3O_6Na_2$
Na	16.06	15.97 pCt.

Thiophendisulfosaures Baryum, $C_4SH_2\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}Ba + 3H_2O$.

Aequivalente Mengen von thiophendisulfosaurem Kalium und Baryumchlorid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösungen vereint, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingeengt. Das bei der wechselseitigen Umsetzung entstandene thiophendisulfosaure Baryum schied sich leicht in Blättchen oder bei sehr allmählichem Eindampfen in derben Prismen aus; es wurde auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man dasselbe rein. Bei sehr langsamem Verdunsten der Lösung fällt das Salz sehr rein aus und ist dann schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich. Die Analyse entsprach der oben angegebenen Formel.

Wasserbestimmung:

0.2992 g Salz verloren bei 150° 0.0369 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S_3O_6Ba + 3H_2O$
H_2O	12.33	12.47 pCt.

Baryumbestimmung (im wasserfreien Salz):

0.2623 g Substanz ergaben 0.1608 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0945 g Baryum.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S_3O_6Ba$
Ba	36.027	36.14 pCt.

Freie Thiophendisulfosäure, $C_4SH_2\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$.

Aus dem bei der Sulfurirung gewonnenen Bleisalz durch Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff die freie Säure darzustellen, gelang um deswillen nicht, weil das Bleisalz an sich schon nicht frei von den Verunreinigungen des Ausgangsmaterials zu erhalten war. Auch vom Chlorid auszugehen, um durch Verseifung desselben zur freien Säure zu gelangen, dürfte kaum von Erfolg sein, da dieses wiederum von dem begleitenden Monosulfochlorid nur sehr schwer zu befreien ist. Am leichtesten erschien es mir noch, das eben beschriebene Baryumsalz, welches ja verhältnissmässig leicht rein zu erhalten ist, als Ausgangspunkt zu benutzen.

Das Salz wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure möglichst quantitativ zersetzt. Das gebildete Baryumsulfat wurde durch

Filtration entfernt und das Filtrat zur Beseitigung eines etwa vorhandenen Ueberschusses von Schwefelsäure mit Bleicarbonat aufgekocht und dann längere Zeit damit auf dem Wasserbade digerirt. Die Bleiniederschläge wurden abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Bleisulfid wurde die Lösung der Säure zur Syrupconsistenz eingedampft, dann mit absolutem Alkohol aufgenommen, abermals filtrirt, der Alkohol verjagt und die zurückbleibende Säure über Schwefelsäure gestellt. Bald zeigten sich nadelförmige und andere mehr undeutliche Krystallansätze, welche indess auch nach wochenlangem Stehen bei weitem nicht die ganze Masse erfüllen. Die freie Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und von intensiv saurem Geschmack und saurer Reaction.

Thiophendisulfochlorid, $C_4SH_2<^{SO_2 . Cl}_{SO_2 . Cl}$.

Trockenes Kalisalz wurde mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid in einer Porzellanschale unter mässigem Erwärmen zusammengerieben. Ein theilweises Flüssigwerden der Masse bekundete den Eintritt der Reaction, ein allmähliches Wiederfestwerden den Abschluss derselben. Das dabei entstandene Phosphoroxychlorid wurde durch gelindes, weiteres Erwärmen grossentheils verjagt und die Masse in kaltes Wasser eingetragen. In halbfestem Zustande schied sich das Chlorid ab, es wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt, mit Calciumchlorid getrocknet und das Filtrat freiwilligem Verdunsten überlassen. Man erhält so das Chlorid in schönen, weissen, seidenartig glänzenden, eisblumenartig gruppirten Nadeln, die aber nur durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether und schliesslich aus Ligroïn frei von Thiophenmonosulfochlorid gewonnen werden können.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt dann bei 77—77.5°, während ein von Hrn. Dr. J. Langer dargestelltes Chlorid einer isomeren Disulfosäure[1]) bei 148—149° schmilzt. Die Analyse bestätigte die Formel $C_4SH_2(SO_2Cl)_2$.

0.13875 g Substanz ergaben 0.14 g Chlorsilber entsprechend 0.03463 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S_3O_4Cl_2$
Cl	24.96	25.26 pCt.

Thiophendisulfamid, $C_4SH_2<^{SO_2 . NH_2}_{SO_2 . NH_2}$.

Das Chlorid wurde durch Verreiben mit festem, kohlensaurem Ammoniak unter Erwärmen auf dem Wasserbade in das Amid über-

[1]) Diese Berichte XVIII, 554.

geführt. Die Reactionsmasse, die durch längeres Erwärmen von überschüssigem Ammoncarbonat befreit worden war, wurde mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle versetzt, aufgekocht und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Amid fällt in wohlausgebildeten, flachen, derben Prismen heraus, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind.

In geringer Menge ist das Amid auch in Aether löslich und kann daraus vorzüglich rein und prächtig krystallisirt erhalten werden. Das Amid schmilzt scharf bei 211.5°. Das von J. Langer (l. c.) aus oben erwähntem Chlorid erhaltene Amid zeigt einen oberhalb 280° liegenden Schmelzpunkt.

Die Analyse rechtfertigte obige Formel.

0.1034 g ergaben 10.9 ccm feuchten Stickstoff bei dem Barometerstande von 730 mm und der Temperatur 20°, entsprechend 0.01196 g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6S_3O_4N_2$
N	11.56	11.57 pCt.

Dicyanthiophen, $C_4SH_2{<}^{CN}_{CN}$.

Zur Darstellung des Dicyanthiophens bediente ich mich der Methode von V. Merz. Auch hier ist, wie beim Thiophensäurenitril, die Ausbeute eine sehr minimale. Die Erfahrung lehrte, dass die Ausbeute sich besser gestaltet, wenn man in kleinen Portionen arbeitet. Am besten verfährt man so, dass man entwässertes thiophendisulfosaures Kali und scharf getrocknetes Cyankalium (gleiche Gewichtstheile) gut zusammenreibt und je 10 g dieser Mischung in kleinen Retorten aus schwer schmelzbarem Glas erhitzt. Es ist gut, im Anfang nicht zu stark zu erhitzen und für gute Condensation der entwickelten Dämpfe zu sorgen. Man gewinnt so das rohe Nitril in Form eines mit Krystallen durchsetzten gelben Oels von bittermandelartigem Geruch. Die Krystalle sind das Nitril der Disulfosäure, während der flüssige Theil aus Thiophenmonocarbonsäurenitril und darin gelöstem Dicyanthiophen besteht. Zur Darstellung der Thiophendicarbonsäure wurde das rohe Nitril ohne weitere Reinigung verwendet.

Um die Eigenschaften des Dicyanthiophens kennen zu lernen, wurde eine kleine Partie des Rohproductes durch Abpressen von dem Oel befreit und dann zweimal aus Alkohol und schliesslich aus Aether umkrystallisirt. So wurden kleine, weisse, geruchlose Krystalle gewonnen, die den Schmelzpunkt 92—92.5° zeigten. Der Analyse nach waren sie Dicyanthiophen, $C_4H_2S(CN)_2$.

0.1086 g Substanz gaben 20.7 ccm feuchten Stickstoff bei 721 mm Druck und 21°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2SN_2$
N	20.54	20.89 pCt.

Bei einem Versuch, das Nitril durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, erhielt ich Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°. Als ich dann etwas Nitril in einem grossen Ueberschuss von heissem Wasser löste, gewann ich kleine, verfilzte, flache Nädelchen, die bei 300° noch nicht schmolzen. Das Nitril hatte sich also unter dem Einfluss des heissen Wassers verändert, doch war der neue Körper nicht die Dicarbonsäure, da er sich nicht in Alkalien löste. Möglicherweise war das Nitril in ein Amid übergegangen. Zu einer Analyse reichte die Menge der neuen Verbindung nicht aus.

Thiophendicarbonsäure, $C_6H_2S\langle^{COOH}_{COOH}$.

Das rohe Dicyanthiophen wurde mit alkoholischer Kalilösung ca. 5 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die Verseifung geht glatt vor sich. Nach dem Aufhören der Ammoniakentwickelung wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Die sich ausscheidende Säure wurde auf einem Filter gesammelt und der in Lösung gebliebene Rest durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die erhaltenen Mengen wurden vereinigt und drei Tage hindurch der Destillation mit Wasserdampf unterzogen, um die der Dicarbonsäure beigemengte Thiophenmonocarbonsäure zu entfernen. Doch konnte letztere, die alle Eigenschaften der α-Thiophensäure zeigte, auf diesem Wege nicht vollständig entfernt werden. Um die Thiophendicarbonsäure ganz von ihr zu befreien, wurde dieselbe in trockenem Zustande in einem kleinen Kölbchen im Schwefelsäurebade auf 150° erwärmt, während ein permanenter Luftstrom darübergeleitet wurde. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, als noch Sublimation von Thiophensäure wahrzunehmen war. Dann wurde der Inhalt des Kölbchens, der sich dunkel gefärbt hatte, mit einer Lösung von Ammoncarbonat aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wurde durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und dann angesäuert. Die Thiophendicarbonsäure fiel zum grössten Theil aus, ein in Lösung gebliebener Rest konnte durch Ausziehen mit Aether gewonnen werden.

Die Thiophendicarbonsäure wird so in Form eines undeutlich krystallinischen Pulvers erhalten. Sie ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, sowie in Aether. Bis 300° erhitzt schmilzt sie noch nicht, sublimirt aber zum Theil. Zieht man sie in einem Capillarröhrchen durch die Flamme, so schmilzt sie. Durch die folgende Analyse wurde die Formel $C_6H_4SO_4$ bewiesen:

0.143 g Substanz gaben 0.1942 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4SO_4$
S	18.65	18.60 pCt.

Diese Thiophendicarbonsäure, die ich schon im December 1884 zum ersten Male dargestellt habe, ist dann später auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Messinger gewann sie durch Oxydation des Thioxens des Steinkohlentheers [1]), Bonz aus Bibromthiophen mittelst der Wurtz'schen Synthese [2]), Schleicher durch Oxydation von Aethylthiophensäure und von Acetoäthylthiophen [3]) und Demuth durch Oxydation von Methylacetothienon [4]). Dass bei allen diesen Reactionen stets mit meiner Thiophendicarbonsäure identische Verbindungen erhalten wurden, ging aus den Eigenschaften derselben, sowie aus den Eigenschaften ihrer Methyl- und Aethylester hervor, welche mit denen der von mir dargestellten Präparate vollständig übereinstimmten.

Thiophendicarbonsäuredimethylester, $C_4SH_2<^{COO.CH_3}_{COO.CH_3}$.

Eine gewogene Menge des später zu beschreibenden Silbersalzes der Thiophendicarbonsäure wurde in ein kleines Kölbchen gebracht, mit etwas Aether überschichtet und mit der berechneten Menge Jodmethyl einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Das entstandene Jodsilber wurde durch Filtration getrennt, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um etwa vorhandene Säure oder primären Methylester zu entfernen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch freiwilliges Verdunsten des Aethers eingeengt. Es schieden sich kleine weisse Nadeln aus, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. So erhält man wohlausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 145—145.5°. Sie gehören dem monoklinen System an und eine vergleichende krystallographische Untersuchung, welche Herr Prof. Treadwell die grosse Güte hatte auszuführen, erwies die krystallographische Identität mit dem von Messinger erhaltenen Dimethylester. [5])

Die Schwefelbestimmung ergab:

Für 0.1123 g Substanz 0.1317 g $BaSO_4$, entsprechend 0.018 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_4S$
S	16.02	16.00 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 565.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2305.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3020, 3022.
[4]) Diese Berichte XVIII, 3026.
[5]) Diese Berichte XVIII, 567.

Thiophendicarbonsäurediäthylester, $C_4SH_2<^{COO.C_2H_5}_{COO.C_2H_5}$.

Die Darstellung geschah ganz analog der beim Methylester durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Thiophendicarbonsäure, desgleichen die Reinigung des entstandenen Körpers. Derselbe ist in kaltem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen langen Nadeln. Unter dem Mikroskop werden rhombische, langprismatische Formen beobachtet. Der Schmelzpunkt liegt bei 46—47°.

Die Schwefelbestimmung ergab:

Für 0.128 g Substanz 0.1311 g $BaSO_4$, mithin 0.018 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_4S$
S	14.06	14.03 pCt.

Silbersalz der Thiophendicarbonsäure, $C_4SH_2<^{COOAg}_{COOAg}$ [1]).

Die Säure wurde in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt und die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz der Dicarbonsäure fällt in schneeweissen Flocken aus; es wurde auf dem Filter gesammelt und mit etwas Wasser ausgewaschen. Trotz der anscheinend grossen Reinheit des Salzes gelang es mir auch hier nicht, eine zufriedenstellende Analyse zu erhalten. (Das Silbersalz zu Analyse 1 und 4 gehört der Dicarbonsäure aus Nitril zu, das zu Analyse 2 und 3 der aus Thioxen.)

Silberbestimmung als Silber:

1) 0.1122 g Salz ergaben 0.0607 g Silber.
2) 0.2057 g » » 0.1125 g »
3) 0.1040 g » » 0.0572 g »

Silberbestimmung als Chlorsilber:

4) 0.1032 g Salz ergaben 0.073 g Chlorsilber, entspr. 0.0549 g Silber.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_6SH_2O_4Ag_2$
Ag	54.09	54.69	55.0	53.19	55.95 pCt.

[1]) Da die vergleichende Untersuchung ergeben hatte, dass meine aus Thiophendisulfosäure gewonnene Dicarbonsäure mit der aus Theerthioxen durch Oxydation erhaltenen identisch war, so habe ich mir einen Theil der zur Darstellung der Salze nothwendigen Thiophendicarbonsäure aus letzterem Körper nach den Angaben von Messinger bereitet. Das Rohthioxen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. K. E. Schulze in Mannheim.

Baryumsalz der Thiophendicarbonsäure,

$$C_4SH_2\begin{cases}COO\\COO\end{cases}Ba + H_2O.$$

Die freie Säure wurde in Wasser suspendirt, auf dem Wasserbade erwärmt und durch allmähliches Eintragen von Baryumcarbonat abgesättigt. Die Lösung des entstandenen Baryumsalzes wurde von überschüssigem Baryumcarbonat abfiltrirt, mit Thierkohle aufgekocht, abermals filtrirt und eingedampft. Das Salz scheidet sich sehr undeutlich krystallinisch ab; es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Die Analyse ergab:

Wasserbestimmung:

1) 0.16325 g Salz verloren bei 180° 0.0095 g Wasser,
2) 0.22 g » » » » 0.01275 g »

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_6H_2O_4Ba + H_2O$
H_2O	5.81	5.79	5.54 pCt.

Baryumbestimmung (im wasserfreien Salz):

1) 0.15375 g Substanz gaben 0.116 g $BaSO_4$, entsprechend 0.068206 g Baryum.
2) 0.20725 g » » 0.1555 g » entsprechend 0.09143 g Baryum.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_6H_2O_4SBa$
Ba	44.36	44.11	44.62 pCt.

Calciumsalz der Thiophendicarbonsäure,

$$C_4SH_2\begin{cases}COO\\COO\end{cases}Ca + 3H_2O.$$

Die Darstellung entsprach genau der des eben beschriebenen Baryumsalzes, ebenso waren die Eigenschaften des entstandenen Salzes, die geringe Krystallisationsfähigkeit und das Löslichkeitsvermögen in Wasser ganz ähnliche. Die Analyse sprach für obige Formel.

Wasserbestimmung:

0.149 g Salz gaben bei 180° 0.031 g Wasser ab.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2O_4HCa + 3H_2O$
H_2O	20.80	20.45 pCt.

Calciumbestimmung (im wasserfreien Salz):

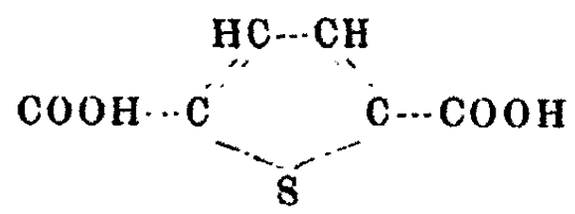
0.118 g Substanz ergaben 0.0315 g Kohlensäure, entsprechend 0.0225 g Calcium.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2O_4SCa$
Ca	19.06	19.04 pCt.

Ich stellte auch Versuche an, das Chlorid $C_4SH_2(COCl)_2$ und das Amid $C_4SH_2(CONH_2)_2$ zu erhalten, doch habe ich diese Körper bis jetzt noch nicht in reinem Zustande gewinnen können.

Bei dem Versuche, das Chlorid zu erhalten, zeigte sich, dass eine Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Säure in der Kälte nicht stattfindet, dagegen wohl, wenn man auf 150° erhitzt. Das Chlorid löst sich in Ligroïn und krystallisirt daraus in Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 80° und 115° liegen dürfte. Die Ausbeute erscheint auch hier sehr gering. Das Amid ist schön weiss erhältlich und sein Schmelzpunkt dürfte bei 135° und höher gefunden werden.

Was die Constitution der Thiophendicarbonsäure anbelangt, so lässt sich darüber nur das sagen, dass die Aehnlichkeit, welche namentlich der Methyl- und der Aethylester mit den analogen Derivaten der Terephtalsäure zeigen, darauf hinzudeuten scheinen, dass sich die beiden Carboxyle in der Parastellung zu einander befinden. Es würde daher die Constitution der Dicarbonsäure durch das Schema



ausgedrückt werden. Diese Formel würde auch in Einklang stehen mit der Bildung der Säure aus Dibromthiophen, das ja als Paraverbindung angenommen wird. Es wird jedoch wohl noch eingehenderer Untersuchungen bedürfen, bis die Frage nach der Constitution der disubstituirten Thiophene endgültig gelöst sein wird.

Es scheint mir auch noch nicht definitiv festgestellt zu sein, ob nicht doch vielleicht bei der Sulfurirung der Thiophensulfosäure zwei isomere Disulfosäuren entstehen. Dann wäre wohl auch der Dicarbonsäure eine isomere Verbindung beigemengt. Jedenfalls könnte eine Untersuchung in dieser Richtung nur mit Zuhülfenahme sehr grosser Quantitäten ausführbar sein. Wie ich bei Besprechung des thiophendisulfosauren Kalis hervorgehoben habe, konnte ich bei der Reinigung desselben die Beimengung eines Isomeren nicht nachweisen. Vielleicht liesse sich aber mit Zuhülfenahme des besser krystallisirenden Baryumsalzes der Thiophendisulfosäure ein sichereres Resultat erreichen.

Ich muss es mir, meinen gegenwärtigen persönlichen Verhältnissen nach, jetzt versagen, die Untersuchungen in der angedeuteten Richtung nochmals aufzunehmen und bis auf allfällige kleinere Nachträge meine Arbeit abschliessen. Ich möchte dieses nicht thun, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Victor Meyer, für seine mir so werthvolle Theilnahme, mit der er derselben bis zum Schluss folgte, für seine stete Bereitwilligkeit, dieselbe mit Rath und That zu fördern,

tief empfundenen Dank zu sagen. Desgleichen empfinde ich es als meine Pflicht, Hrn. Prof. H. Goldschmidt, der nach Uebersiedelung des Hrn. Prof. V. Meyer nach Göttingen meiner Arbeit auf das Liebenswürdigste fördernd zur Seite stand, herzlichst zu danken.

Da ich meine Untersuchungen in Zürich nicht ganz beendigen konnte, so gewährte mir das liebenswürdige Entgegenkommen von Hrn. Prof. Th. Poleck in Breslau die Möglichkeit, dies während einiger Ferienwochen in seinem Laboratorium thun zu können. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle dafür verbindlichsten Dank zu sagen.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

47. Josef Messinger: Versuche zur Hydroxylirung von Pyridinderivaten in der Seitenkette.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte S. 3295 theilen die HHrn. Erlenmeyer und Rosenbek einiges über Einwirkungsproducte der Unterchlorigsäure auf Chinolin mit und kündigen zugleich ähnliche Versuche in der Pyridinreihe an. Ich fühle mich daher veranlasst, die vorläufigen Resultate einer Untersuchung wiederzugeben, wenn dieselbe auch noch zu keinem Abschlusse gelangt ist.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch habe ich die Einwirkung von Unterchlorigsäure auf ungesättigte Verbindungen der Pyridinreihe näher studirt, um eventuell zu in der Seitenkette hydroxylirten Pyridinderivaten zu gelangen, da solche Körper in näherer Beziehung zu gewissen Alkaloiden stehen könnten.

Als geeignetestes Ausgangsmaterial hierfür wählte ich zuerst die Benzylidencollidindicarbonsäure, $C_5N\begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH{=}CH{-}C_6H_5\\ (COOH)_2\end{matrix}$ [1]), und liess unter anderem auf die alkalische Lösung derselben auch Unterchlorigsäure einwirken, welche ich nach der Methode von Lauch [2]) aus

[1]) Ann. Chem. Pharm. 231, I.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2287.

Chlorkalklösung und Borsäure bereitete. Man erhält hierbei einen mikrokrystallinischen Körper, der durch verdünnte Salzsäure in eine schön krystallinische Substanz überführbar ist und kein Chlor enthält. Letzterer Körper hat nach folgenden Analysen die empirische Zusammensetzung: $C_{17}H_{13}O_4N + 2H_2O$.

0.1530 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0.3859 g Kohlensäure und 0.0622 g Wasser, ferner gaben 0.1664 g ebenfalls bei 100° getrocknete Substanz 0.4196 g Kohlensäure und 0.0713 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{17}H_{13}O_4N$
C	68.78	68.77	69.15 pCt.
H	4.51	4.76	4.40 »

0.3574 g lufttrockene Substanz ergaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 715 mm Barometerstand.

0.1866 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0.202 g Wasser und 0.1780 g Substanz verloren, ebenfalls bei 100° getrocknet, 0.0193 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{17}H_{13}NO_4 + 2H_2O$
N	4.40	—	4.22 pCt.
H_2O	10.87	10.84	10.87 »

Ohne mich hier schon eingehend über die Constitution dieser Verbindung auszusprechen, so steht — aus meinen bisherigen Versuchen hervorgehend — fest, dass der primär gebildete Körper jedenfalls ein in der Seitenkette hydroxylirtes Pyridinderivat ist, der secundäre, von obiger Zusammensetzung, zu ihm in nächster Beziehung steht.

Ich war auch gesonnen, die Einwirkung der Unterchlorigsäure auf Pyridin selbst zu studiren und hatte auch schon ähnliche Versuche angestellt. Nach der erwähnten Mittheilung der HHrn. Erlenmeyer und Rosenhek sehe ich von derartigen Versuchen ab, möchte mir hier jedoch das Recht wahren, in oben angedeuteter Richtung meine Untersuchungen fortsetzen zu können, um so mehr als man hierbei nicht auf Unterchlorigsäure als Oxydationsmittel beschränkt zu sein scheint.

Zürich. Chemisch-analytisches Laborator. des Polytechnikums.

48. Alexander Groll: Ueber Metanitrodimethylanilin, Metanitrodiäthylanilin und deren Reductionsproducte.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Farbwerk Friedrichsfeld zu Friedrichsfeld, Baden.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Im Anschluss an die Mittheilung von Nölting und Collin (diese Berichte XVII, 268) wurden in dem hiesigen Fabriks-Laboratorium Versuche angestellt, Paranitrodimethylanilin in grösserer Menge darzustellen und es sollte gleichzeitig geprüft werden ob sich das angegebene Verfahren zur Darstellung im Grossbetriebe eignet. Die Resultate einer grösseren Anzahl von Versuchen, welche in der mannigfachsten Weise abgeändert waren, blieben ungünstige, es wurden aus 200 g reinem Dimethylanilin im Durchschnitt vieler Versuche nie mehr als 50—60 g reines Paranitrodimethylanilin erhalten. Diese geringe Ausbeute an Nitroproducten liess vermuthen, dass in den von dem Paranitrodimethylanilin abfiltrirten Laugen noch andere Nitroverbindungen enthalten seien. Angestellte Versuche haben diese Vermuthung bestätigt und es wurde aus der Mutterlauge ein schön krystallisirender rother Körper erhalten, welcher sich als Metanitrodimethylanilin erwies. Wie die HH. Nölting und Collin anführten gelang es denselben nicht, ausser der Para-Verbindung, Isomere aufzufinden. Durch die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen ergiebt sich jedoch, dass bei dem von genannten Herren angegebenen Nitrirungs-Verfahren der Hauptsache nach Metanitroverbindungen erhalten werden. Im Folgenden erlaube ich mir der Gesellschaft einige Daten über die Darstellung und Eigenschaften der Metanitro- und Metaamido-Verbindungen des Dimethyl- resp. Diäthylanilins mitzutheilen.

Nitrirung von Dimethylanilin.

200 g Dimethylanilin werden in 4000 g Schwefelsäure von 66° Bé., welche in einer Kältemischung steht, eingerührt, in diese Lösung lässt man ein vorher abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure von 38° Bé. und 600 g obiger Schwefelsäure, tropfenweise einfliessen und trägt Sorge, dass die Temperatur in der Reactionsmasse nicht über + 5° C. steigt. Nachdem alle Salpeterschwefelsäure eingelaufen, wird die Mischung 4—6 Stunden sich selbst überlassen und hierauf in ca. 10 L Eiswasser unter Umrühren eingegossen, wobei sich das gebildete Paranitrodimethylanilin in gelben Flocken ausscheidet und abfiltrirt wird. Das saure Filtrat scheidet auf Zusatz von gepulverter Krystallsoda noch mehr von dem gelben Körper ab, bis plötzlich beim weiteren Hinzufügen von Krystallsoda die gelbe Farbe der Aus-

scheidung in eine rothe übergeht; es wird nochmals filtrirt und das saure Filtrat völlig mit Krystallsoda neutralisirt, dem in grosser Menge ausgeschiedenen Sulfat wird der eingehüllte rothe Körper durch heissen Alkohol entzogen. Aus Alkohol krystallisirt die neue Verbindung in derben, grossen rothen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 60—61° C. liegt, und welche bei 280—285° C. unter theilweiser Zersetzung destilliren. Die qualitative Prüfung derselben ergab reichlichen Gehalt an Stickstoff, jedoch keinen Schwefel; die Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche für Nitrodimethylanilin stimmen:

0.206 g Substanz ergaben 0.4302 g Kohlensäure, entsprechend 57.9 pCt. Kohlenstoff und 0.1218 g Wasser, entsprechend 6.68 pCt. Wasserstoff.

0.223 g Substanz gaben bei 745 mm Barometerstand und 15° C. ein Volumen von 33 ccm Stickstoff, entsprechend 17.1 pCt. Stickstoff.

Berechnet für Nitrodimethylanilin		Gefunden
C	57.83	57.90 pCt.
H	6.02	6.68 »
N	16.87	17.10 »

Das auf diese Weise erhaltene Metanitrodimethylanilin verbindet sich ebenso wie die Para-Verbindung mit Salzsäure, besitzt jedoch keine so starken basischen Eigenschaften, wie die weiter unten zu besprechenden Aethylverbindungen.

Die Ausbeute an Metanitrodimethylanilin beträgt 160—170 g reines aus Alkohol umkrystallisirtes Product, aus 200 g angewandten Dimethylanilins.

Nitrirung von Diäthylanilin.

Die Nitrirung von Diäthylanilin wurde in der für Dimethylanilin beschriebenen Weise ausgeführt und wurden die entstandenen isomeren Nitroproducte ebenfalls mit Hülfe von Krystallsoda getrennt. Das auf diese Weise dargestellte Paranitrodiäthylanilin krystallisirt aus Alkohol und aus Aether in derben, schwefelgelben Krystallen, welche blauen Flächenschimmer zeigen, deren Schmelzpunkt bei 77—78° C. liegt, sich leicht in Salzsäure auflösen und mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz liefern, überhaupt mit dem von Lippmann und Fleissner aus Diäthylazylin mit salpetriger Säure erhaltenen und ebenso mit dem von den beiden oben genannten Herren durch Oxydation von Nitrosodiäthylanilin erhaltenen Paranitrodiäthylanilin völlig übereinstimmen. Der Hauptsache nach entsteht bei der Nitrirung von Diäthylanilin in der beschriebenen Art und Weise Metanitrodiäthylanilin. Aus der von dem Paranitrodiäthylanilin ab-

filtrirten sauren Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Krystallsoda bis zur neutralen Reaction ein tief gelb gefärbtes Oel ab, welches der grossen Menge von ausgeschiedenem Sulfat durch Aether entzogen werden kann. Beim Abdestilliren der ätherischen Auszüge bleibt das Metanitrodiäthylanilin als tief gelb gefärbtes Oel zurück, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 288—290° C. destillirt, sich leicht in Salzsäure mit röthlicher Farbe auflöst, aus dieser Lösung durch Wasser theilweise, durch verdünnte Alkalien vollständig abgeschieden wird. Das Platindoppelsalz krystallisirt schwieriger als dasjenige der Para-Verbindung.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Metanitrodimethylanilin und Metanitrodiäthylanilin.

100 g Metanitrodimethylanilin wurden allmählich in ein heisses Gemisch von Eisen und Salzsäure eingetragen und nachdem die erste stürmische Einwirkung vorbei war, die Reaction durch Erwärmen des Reductionsgemisches auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach beendeter Reaction wurde das Eisen mit Natronlauge ausgefällt, die Lösung aufgekocht und filtrirt, der Eisenniederschlag noch mehrmals mit Wasser ausgekocht, die verschiedenen Filtrate vereinigt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösungen blieb ein dunkelgefärbtes Oel zurück, welches mit Chlorcalcium getrocknet, im Wasserstoffstrome der Destillation unterworfen wurde. Das Oel destillirt bei einem Barometerstand von 740 mm unzersetzt bei 268—270° C. und zeigt ein specifisches Gewicht von 0.995 bei 25° C. Dasselbe nimmt an der Luft schnell eine dunkele Farbe an, erstarrt nicht in einer Kältemischung bei — 15° C., sondern wird nur dickflüssig; in Salzsäure löst sich dasselbe leicht. Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Metaamidodimethylanilin resp. Dimethyl-*m*-phenylendiamin liefert mit Salzsäure und Schwefelsäure gut krystallisirende Salze; während das salzsaure Salz schwieriger und bedeutend langsamer krystallisirt, ist das schwefelsaure Salz leicht in schönen Krystallen rein zu erhalten. Die Base reagirt ebenso wie *m*-Phenylendiamin mit salpetriger Säure, der erzeugte Farbstoff ist in der Nuance kaum von dem Bismarkbraun zu unterscheiden; mit Diazobenzolchlorid bildet sich Dimethylchrysoïdinchlorid, welches in kleinen verfilzten Nadeln krystallisirt erhalten werden kann, und die thierische Faser etwas röther als Chrysoïdin färbt. Die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Nitrodiäthylanilin verläuft in der gleichen Weise wie auf Nitrodimethylanilin. Aus der alkalisch gemachten Reductionsflüssigkeit wird das gebildete *m*-Amidodiäthylanilin resp. Diäthyl-*m*-phenylendiamin durch Aether extrahirt, die ätherischen Auszüge abdestillirt und das zurückbleibende dunkele Oel

mit Chlorcalcium getrocknet, im Wasserstoffstrome destillirt. So erhalten stellt dasselbe ein schwach gelb gefärbtes Oel vom Sdp. 276° bis 278° C. dar, welches sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu krystallisirenden Salzen vereinigt, an der Luft schnell dunkele Farbe annimmt.

Ebenso wie Amidodimethylanilin reagirt auch Amidodiäthylanilin mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid.

Die beiden oben beschriebenen Metaverbindungen reagiren sowohl mit fetten, wie auch aromatischen Aldehyden äusserst lebhaft. Die Untersuchung der hierbei entstehenden Producte ist noch im Gange und werden die Resultate dieser Versuche, als auch noch anderer, welche mit den beiden Verbindungen, sowie homologen Verbindungen angestellt sind, näher beschrieben werden.

Die vorstehenden Versuche wurden zum Theil bereits vor längerer Zeit von Hrn. Jul. Oppermann im hiesigen Laboratorium begonnen und von mir weiter fortgesetzt.

Friedrichsfeld in Baden, den 11. Januar 1886.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Februar 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 8. Februar 1886.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, die Sitzung mit der Mittheilung von dem Tode des

Hrn. dr. MAX BASWITZ

in Berlin eröffnen zu müssen und fordert die Anwesenden auf, sich zum Andenken an den Dahingeschiedenen von den Plätzen zu erheben.

Derselbe heisst alsdann das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Dr. Möhlau, Privatdocenten am Polytechnikum zu Dresden, als Gast willkommen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Josef Spilka, Reichenberg;
J. Coebergh, Leiden;
W. H. Richardson, Heinrich Hupfeld, } Zürich;
Dr. Carl Auwers, Trier;
Johann Mohler, L. Oeconomides, G. Pfeiffer, Traugott Sandmeyer, Oskar Bally, Franz Maas, Karl Schniter, A. Baither, C. Matzudaira, Th. Heidlberg, } Zürich;

Herm. Wittkopp,
Karl Stalars,
Charles C. Selden,
Maurice Gautier,
Paul Bendix,
Emil Schürmann,
Ferd. Reuter,
Johannes Stursberg, } Bonn;

Waldemar Frentzel, Heidelberg;

Dr. M. Lange,
Dr. W. Majert, } Grünau b./Berlin;

B. Hötte,
A. Senf,
T. Peters,
P. Richter,
N. Zelinsky, } Leipzig;

Paul Gaedt,
Adolf Eberty, } Marburg;

Hermann Wimmer, Berlin;

Ernst Dittrich,
Felix Fryza,
Nathan Forell,
Martin Weudriner, } Breslau;

Otto Helmers, Berlin;

Richard Dorstewitz,
Edward Berghaussen, } Leipzig;

Friedrich Kühn, Würzburg;

Felix Dürr,
E. Fickert,
Samuel Werner,
Gustav Olberg,
J. C. Schonveld van der Cloet,
Heinrich Riedel,
P. v. de Locht,
Albert Heyer,
Felix Bauer,
Otto Claussen,
Reinhold Wolfien,
Heinrich Klocke, } Freiburg i./B.;

Dr. Wilh. Sieber,
Hermann Schwitzer, } Wien;

Charles Walker, Knoxville;

Massuo Ikuta,
Otto Kühling, } Berlin;

Hermann Grünwald, Berlin;
Eugen Lax, Neisse;
Egmont Schnyder, Basel.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Rud. de Neufville, München, Hirtenstr. 22, II (durch H. v. Pechmann und Ferd. Tiemann);
W. Weise, Leipzig, chem. Univers. Labor. (durch F. Just und E. Beckmann);
Friedr. Valeur, Assist., Aachen, techn. Hochschule (durch A. Michaelis und C. Stahlschmidt);
Wassily Solonina, St. Petersburg, chem. Univers.-Labor. (durch M. Lwow und D. Pawlow);
P. Remisoff, Assist. a. chem. Labor. d. Instit. der Forst- und Landw.-, Nowajir Alexandrya (durch G. Wagner und A. Potilitzin);
Julius Abel, Gottfried Plath, } Univers.-Labor. Kiel (durch A. Ladenburg und L. Rügheimer);
Arthur Otten, Clifford N. Miller, Charles A. Harper, } chem. Labor. of Cinc. Cincinnati, U. S. A. (durch A. W. Hofmann, und T. H. Norton);
Leonidas A. Arapides, Alfred Schmid, Armand Gerber, Anton Schmidt, Hans Eduard Ramann, Alexis Smirnoff, } Zürich (durch G. Lunge und R. E. Schmidt);
Iwan Kandakow, chem. Univers.-Labor., St. Petersburg (durch D. Bogometz und B. Rizza);
H. Siebert, W. de Haën, J. Stobbe, A. Hausdorfer, P. Ernert, A. Röhrig, G. Wenck, E. Voit, W. Küster, H. Alexander, E. Kohen, V. Valentin, } Leipzig, Univers.-Labor. (durch J. Wislicenus und C. A. Bischoff);
Dr. Carl Rudelius, Lund in Schweden (durch J. M. Lovén und M. Leibull);

C. Peters, Berlin, Kürassirstr. 4, II (durch H. Leymann und W. Will);
Kurt Barth, Hans Ziemssen, } anorg. Lab. d. techn. Hochsch. Charlottenb. (d. G. Neumann u. R. Hefelmann);
Paul Tust, Berlin, W., Elsasserstrasse 96, Herrmann Wende, Charlottenburg, Schlüterstr. 1a, } (durch S. Kleemann u. St. v. Kostanecki);
Carl Hoffmann, Curt Irrgang, Max Kämnitz, Oscar Meissner, Paul Otto, Jacques Schuler, Nicolas Steifon, Mamikow Stepanoff, Arthur Thieme, Ludwig Varnholt, } Dresden, chem. Inst. des Polytechnikums (durch R. Schmitt u. R. Möhlau);
Juan Tornero, per Adr. Librevia del Mercurio Santiago de Chile, Dankmar Schultz-Hencke, techn. Hochschule, Charlottenburg, } (durch G. v. Knorre und G. Neumann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

12. Annual report of the board of regents of the Smithonian Institution for the year 1870; 1883. Washington 1871; 1885. 2 Bde.

142. 4th Annual report of the United States Geological Survey [to the secretary of the interior; by J. W. Powell; ½ Washington 1884.

152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica; Dispensa [13 und 14. Torino.

414. Walcott, Charles Doolittle; Palaeontology of the Eureka District. Washington 1884. [Monographs of the United States Geological Survey, Vol. VIII.]

1834. Bodewig, Jacob. Ueber Meta-, Para- und Ortho-Chlorchinolin und Derivate derselben. Inaug.-Diss. (Tübingen). Bonn 1885.

Der Vorsitzende: C. Scheibler. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

49. J. Herzig: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 23. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Bemerkungen des Hrn. Prof. Liebermann[1]) zu meinen Abhandlungen über Quercetin und Rhamnetin sehe ich mich genöthigt, folgende Berichtigungen mitzutheilen.

Ad 1. und 2. Es ist richtig, wie Liebermann behauptet, dass schon in der ersten Arbeit Liebermann und Hamburger[2]) die Darstellung des Di- (resp. Tribrom) quercetins direct aus dem Quercetin beschreiben.

Ad 3. Die jetzt angegebenen Verhältnisszahlen zwischen Brom und Quercitrin finden sich in der Abhandlung von Liebermann und Hamburger nicht vor. Der diesbezügliche Passus lautet vielmehr ganz unbestimmt; »Für die Darstellung wurde ein Ueberschuss von Brom angewendet.« In meiner Arbeit findet sich ausserdem Nichts, was dahin gedeutet werden könnte, als ob ich einen beliebig grossen Ueberschuss von Brom hätte einwirken lassen.

Ad 4. Die Quercitrine C, E, F u. G (S. 877—878) habe ich direct ohne jede Reinigung quantitativ zersetzt, und aus dem Resultate dieser Zersetzungen musste ich den Schluss ziehen, dass die Quercitrine des Handels fast reines Quercitrin enthalten, und aus diesem Grunde halte ich mich für berechtigt, diese Behauptung noch jetzt aufrecht zu halten.

Ad 5. Dass die Quercitrine des Handels *ganz unrein* sind, behaupten Liebermann und Hamburger nicht. Es findet sich nur die Angabe vor, dass sie die Präparate von Trommsdorff und Schuchardt »weiter gereinigt« haben, was ich ja auch nie unterlassen habe. »Es ist mir unbegreiflich, wie »Liebermann« »darauf verfallen konnte,« mir zu imputiren, dass ich das käufliche, recht reine Quercitrin Kahlbaum's als analysenrein zu einer quantitativen Zersetzung benutzt habe. Dieses Präparat (C) habe ich wie die

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3414.

[2]) Monatshefte für Chemie 1885, 863—883 und 889—890. Die Citate Liebermann's sind sämmtlich in Be..ug auf die Paginirung nicht richtig, weil sie dem Separatabdruck entnommen sind, dessen Paginirung mit der der Sitzungsberichte der Akademie, aber nicht mit der der Monatshefte übereinstimmt.

Quercitrine E, F, G (S. 877—878) direct ohne jede Reinigung zersetzt, um mich von dem Grade der Reinheit des Ausgangsmaterials zu überzeugen. Diese Zahlen dienten also nur zur Orientirung und sind consequenterweise in die Tabelle nicht aufgenommen. Dass ich aber C weiter gereinigt habe, ist in meiner Arbeit ausdrücklich hervorgehoben, und zwar gerade an der Stelle, wo Prof. Liebermann sein Citat abbricht. Seite 877 meiner Arbeit heisst es: »Ich habe mir sofort dieses Präparat von Kahlbaum kommen lassen, und die Untersuchung ergab folgendes Resultat: Präparat C gab ohne jede Reinigung, wie es direct erhalten, 63.33 pCt. Quercetin.« Soweit citirt Liebermann. Das unmittelbar darauf Folgende lautet aber: »Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in zwei Fractionen (a u. b)

Fraction a gab 63.77 pCt. Quercetin,
» b » 63.70 » » «.

Ad 6. Die Reinigungsmethode von Liebermann und Hamburger durfte ich nicht anwenden, weil ich auf diesem Wege kein reines Product erhalten konnte. Verdünnte Essigsäure, welche bei dieser Methode eine grosse Rolle spielt, zersetzt, wie ich constatirt habe, das Quercitrin in Quercetin und Zucker.

Auf Seite 880 meiner Abhandlung findet man die Angabe, dass ich »zur grösseren Vorsicht zwei Parthien nur aus Wasser umkrystallisirt habe, ohne dass sich am Resultate etwas geändert hätte.« Die erhaltenen Zahlen sind I. 63,52 pCt., II. 63.81 pCt. Quercetin.

Ich bin nicht in der Lage, anzugeben, ob ich genau die relativen Verhältnisse, wie sie Liebermann und Hamburger bei der Zersetzung seinerzeit eingehalten haben, auch in meinem Falle einhielt, weil ich dieselben nicht kenne und darüber auch in ihrer Abhandlung nichts gefunden habe. Dass ich aber die Verhältnisse gut gewählt habe, beweist die Constanz meiner Zahlen, die ich hier ausdrücklich hervorgehoben haben möchte.

Wenn Liebermann trotzdem die Richtigkeit meiner Zahlen bisher nicht für bewiesen hält, so beschränke ich mich darauf, mein Beweismaterial kurz zu recapituliren. Ich habe acht Quercitrine verschiedener Herkunft in verschiedenen Stadien des Umkrystallisirens zersetzt, habe ohne jede Auswahl die zwanzig Bestimmungen angeführt, und diese differiren im Maximum um 0.6 pCt. von einander (15 Bestimmungen differiren nur um 0.3 pCt.). Dem stehen acht Zersetzungen von Liebermann und Hamburger entgegen, deren Differenz im Maximum in 1.3 pCt. beträgt (6 Bestimmungen differiren nur um 0.2 pCt.). Dabei muss ich darauf hinweisen, dass Liebermann bereits Gelegenheit hatte, in Bestätigung meiner Angaben Analysendifferenzen in dieser Abhandlung zu berichtigen, welche bedeutend grösser waren als $2^1/_2$ pCt. Ausserdem

sagt Liebermann selbst[1]): »vermuthlich ist es indessen gerade dieser Umstand (die eminente Krystallisationsfähigkeit des Acetyl- und Bromquercetins) gewesen, welcher mich seinerzeit in der Controlle der Reinheit der von Hrn. Hamburger analysirten und auch zur Analyse präparirten Substanzen sorgloser machte.« Das Quercitrin krystallisirt nun nicht minder schön, und was in dem einen Falle möglich war, ist in einem anderen Falle nicht gerade undenkbar.

Ad 7. Die von mir citirte Formel $C_{12}H_8O_5$ ein Druckfehler, der leider aus Versehen stehen geblieben ist. Es soll heissen $C_{12}H_{10}O_5$. Uebrigens kann dieser Fehler unmöglich, wie Liebermann behauptet, mehrfach vorkommen, weil diese Formel in meiner Arbeit überhaupt nur einmal enthalten ist und zwar in der dritten Zeile vom Anfang.

Beim Quercetin, wie beim Rhamnetin giebt es zweierlei Arten von Substanzen, und zwar gefärbte und deren Acetylproducte, welche weiss sind. Die gefärbten Verbindungen zeigen alle möglichen Nuancen des Gelb, und trotzdem haben sie ihren Acetylproducten gegenüber das gemeinsame charakteristische Merkmal, dass sie gelb oder besser gesagt nicht weiss sind. Die Nuance ist für *meine* Schlüsse *nicht* maassgebend, wenn die Verbindungen nur nicht weiss sind. Der Umstand, dass ich die Bromacetylderivate des Quercetins nicht absolut weiss bekommen konnte, ist auch mit ein Grund, dass ich mich über ihre Constitution mit der nöthigen Reserve geäussert habe. Im Allgemeinen aber besitzt jedes Quercetinderivat, wenn auch nur schwach gefärbt, doch die Eigenschaft, weisse Acetylproducte zu liefern.

Ad 8. Ich habe nie behauptet, dass ich zuerst auf die nahe Beziehung zwischen Rhamnetin und Quercetin aufmerksam gemacht habe. Ich bemerke übrigens, dass es mir seither gelungen ist, das aus Kreuzbeeren dargestellte Rhamnetin in Quercetin überzuführen.

Schliesslich freut es mich, wenigstens in einer Beziehung mit Prof. Liebermann vollständig übereinstimmen zu können. Er meint nämlich, dass er in meinen Versuchsresultaten keinen Beweis für das von mir angenommene Anhydridverhältniss beider Verbindungen finden könne. Ich kann es auch nicht! Dies geht aus folgenden zwei Stellen meiner Abhandlung hervor:

I. Seite 890 11. Zeile vom Ende: »Aber die Zusammensetzung dieser letzteren Verbindungen spricht auch gegen die Auffassung des Rhamnetins als eines Anhydrids des Quercetins.«

II. Seite 890 5. Zeile vom Ende: »Ueber die Relation des Rhamnetins und Quercetins will ich mich vorläufig nicht aussprechen.«

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1680.

Ich weiss nicht, welcher Umstand Liebermann bewogen hat, eine Vermuthung, die sich mir beim Studium der Rhamnetin-Literatur aufdrängte, die ich aber, durch meine eigenen Versuche veranlasst, ausdrücklich fallen gelassen habe, so hinzustellen, als hätte ich sie nicht nur angenommen, sondern geradezu als durch eben diese Versuchsresultate bewiesen angesehen.

---

50. Clemens Winkler: Germanium, Ge, ein neues, nichtmetallisches Element.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Sommer des Jahres 1885 zeigte sich auf »Himmelsfürst Fundgrube« bei Freiberg ein reiches Silbererz von ungewöhnlichem Ansehen, in welchem A. Weisbach eine neue Mineralspecies erkannte, die er »Argyrodit« benannte. Th. Richter unterwarf das Mineral einer vorläufigen Untersuchung vor dem Löthrohre und fand darin als Hauptbestandtheile Schwefel und Silber, aufserdem aber constatirte er das Vorhandensein einer geringen Menge Quecksilber, was insofern auffallend und interessant ist, als dieses Metall sich auf den Freiberger Erzgängen bisher noch niemals gezeigt hat.

Bei der von mir vorgenommenen Analyse des Minerals ergab sich, dass der gedachte Quecksilbergehalt nicht mehr als 0.21 pCt. beträgt; ausserdem wurden im Argyrodit, je nach der Reinheit des angewandten Materials, 73 bis 75 pCt. Silber und 17 bis 18 pCt. Schwefel, sowie sehr geringe Mengen Eisen und Spuren von Arsen gefunden. So oft und so sorgfältig aber die Analyse auch durchgeführt werden mochte, immer schloss sie mit einem etwa 6 bis 7 pCt. betragenden Verluste ab, ohne dass es nach dem üblichen Gange der qualitativen Untersuchung möglich gewesen wäre, den fehlenden Körper zu entdecken.

Nach mehrwöchentlichem, mühevollem Suchen kann ich heute mit Bestimmtheit aussprechen, dass der Argyrodit ein neues, dem Antimon sehr ähnliches, aber von diesem doch scharf unterschiedenes Element enthält, welchem der Name »Germanium« beigelegt werden möge. Die Ausfindigmachung desselben brachte nun deshalb grosse Schwierigkeiten und peinigende Zweifel mit sich, weil die den Argyrodit begleitenden Mineralien Arsen und Antimon enthielten, die bei ihrer Aehnlichkeit mit dem Germanium und beim vollständigen Mangel an scharfen Trennungsmethoden überaus störend wirkten.

Eingehendere Mittheilungen in baldige Aussicht stellend, beschränke ich mich heute darauf, über das neue Element Folgendes bekannt zu geben:

Der Argyrodit liefert beim Erhitzen unter Luftabschluss, am besten im Wasserstoffstrome, ein schwarzes, krystallinisches, ziemlich leicht flüchtiges und zu braunrothen Tropfen schmelzbares Sublimat, welches ausser wenig Schwefelquecksilber hauptsächlich Germaniumsulfid enthält. Germaniumsulfid ist eine Sulfosäure; es löst sich leicht in Schwefelammonium und erscheint bei seiner Wiederabscheidung durch Salzsäure als ein in reinem Zustande schneeweisser, in Ammoniak sofort löslicher Niederschlag, der bei Gegenwart von Arsen oder Antimon mehr oder minder gelb gefärbt erscheint.

Beim Erhitzen im Luftstrome oder beim Erwärmen mit Salpetersäure geht das Germaniumsulfid in ein weisses, bei Rothglühhitze nicht flüchtiges, in Kalilauge lösliches Oxyd über; die alkalische Lösung giebt nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff die charakteristische, weisse Fällung. Starke Verdünnung verhindert oder verzögert die Ausfällung.

Oxyd wie Sulfid sind, ersteres leicht, letzteres seiner Flüchtigkeit halber schwieriger, reducirbar durch Wasserstoff. Das Element besitzt, ähnlich dem Arsen, graue Farbe und mässigen Glanz, ist aber erst bei voller Rothglühhitze flüchtig und entschieden schwieriger verdampfbar als Antimon. Es legt sich bei der Verflüchtigung in kleinen, im Ansehen an abgedunstetes Jod erinnernden Krystallen an die Glaswandung an, welche keine Schmelzbarkeit bemerken lassen und mit Antimon gar nicht verwechselt werden können.

Erhitzt man das Germanium oder sein Sulfid in einem Strome von Chlorgas, so bildet sich ein weisses, leicht verdampfbares Chlorid, welches flüchtiger ist als Antimonchlorid, und dessen wässerige Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff weiss gefällt wird.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Germaniums soll sofort, wenn auch zunächst nur mit annähernder Genauigkeit, vorgenommen werden; sie wird zeigen, ob, wie zu vermuthen steht, das neue Element berufen ist, die zwischen dem Antimon und dem Wismuth befindliche Lücke im periodischen System auszufüllen.

Freiberg, Sachsen. Laboratorium der Königl. Bergakademie.
6. Februar 1886.

51. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.

(Vierte Mittheilung.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mesitylen.

Die Einwirkung der Halogene auf das Mesitylen war schon vielfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, sowohl die Brom- und die Chlormesitylene, als auch die entsprechenden Substitutionsproducte in den Seitenketten dieses Kohlenwasserstoffs wurden schon dargestellt und beschrieben. Nachdem ich aber in den vorhergehenden Mittheilungen bewiesen habe, dass das Licht bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Kohlenwasserstoffe einen wesentlichen Einfluss ausübt und den chemischen Ort beeinflusst, welchen sie im Molekül des Kohlenwasserstoffes einnehmen, war es von Interesse, auch das Mesitylen in dieser Richtung zu untersuchen, und die erhaltenen Resultate scheinen mir um so mehr merkwürdig, als sie wieder einen deutlichen Unterschied zwischen dem Einflusse des Lichtes und der Wärme ersichtlich machen.

Brom wirkt in der Finsterniss sehr energisch auf das Mesitylen ein, die einfallenden Bromtropfen verschwinden unter zischendem Geräusch augenblicklich unter Ausstossung von Bromwasserstoff. Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Brom stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Fittig und Storer beschriebenen Monobrommesitylen, es giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber, siedet bei 226.5—227° C. i. D. (nach Fittig und Storer bei 225°), erstarrt beim Abkühlen im Kältegemisch und schmilzt dann bei —1° C.[1]) Behandelt man das Product nochmals mit 1 Molekül Brom in der Finsterniss, so erstarrt es vollständig und der erhaltene feste Körper ist Dibrommesitylen. Es ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt aus einer verdünnten Lösung in sehr langen, spröden Nadeln, die übereinstimmend mit der Angabe von Süssenguth (Ann. Chem. Pharm. 215, 247) bei 64° C. schmelzen. Beim Abkühlen erstarrt es genau bei derselben Temperatur. Wenn man zu der Einwirkung genau die berechnete

[1]) Daneben entsteht immer, wie dies auch Fittig und Storer bemerkt hatten, in ganz geringer Menge ein rother Farbstoff, welcher sich in den niedriger siedenden Antheilen (210—220) ansammelt und auf Zusatz von Wasser sogleich verschwindet.

Brommenge anwendet, so bildet sich dabei kein Tribrommesitylen, oder nur in sehr geringer Menge. Durch Einwirkung von 3 Molekülen Brom auf das Mesitylen in der Finsterniss erhält man endlich das Tribrommesitylen, welches bezüglich seines Verhaltens zu Lösungsmitteln und in anderen Eigenschaften mit den Angaben früherer Forscher vollständig übereinstimmt.

In der Finsterniss verhält sich also das Mesitylen gegen Brom übereinstimmend mit den anderen bis jetzt untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen, es werden die Wasserstoffatome im Kern substituirt. Nach Fittig und Hoogewerff verhält es sich auch analog gegen Chlor (Ann. Chem. Pharm. 150, 323), nur mit dem Unterschiede, dass dabei zugleich alle drei Chlormesitylene entstehen, die erst durch fractionirte Krystallisation getrennt werden müssen, während beim Bromiren die drei Wasserstoffatome des Kerns glatt nach einander substituirt werden. Wie die genannten Forscher schon bei der Darstellung der Chlormesitylene hervorgehoben hatten, ist auch bei der Darstellung der Brommesitylene ein Zusatz von Jod vollständig überflüssig und erschwert nur die nachherige Reinigung der Producte.

Behandelt man das Mesitylen mit 1 Molekül Brom unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, so bekommt man ein flüssiges Product, welches nach dem Waschen mit Natronlauge mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat Bromsilber in bedeutender Menge ausscheidet, es erstarrt aber nicht auch bei anhaltendem Abkühlen im Kältegemisch. Unterwirft man es der fractionirten Destillation, so kann daraus nur ein Theil unangegriffenen Mesitylens und das Monobrommesitylen isolirt werden; der Rest zersetzt sich vollständig unter Ausstossung von Bromwasserstoff, und bei jedesmaliger Destillation bleibt im Kolben ein kohliger Rückstand. Weil nun sowohl die Brommesitylene als auch diejenigen Substitutionsproducte des Mesitylens, welche Brom in den Seitenketten enthalten, als feste Körper bekannt sind, so lag der Gedanke nahe, dass sich bei der Einwirkung im Sonnenlichte ein flüssiges Brommesitylbromid bildet. Directe Versuche haben dies wirklich bestätigt. Lässt man nämlich auf das Monobrommesitylen 1 Molekül Brom im Sonnenlichte einwirken, so bildet sich ein flüssiges Product, welches nach Auswaschen mit Natronlauge mit alkoholischem Silbernitrat Bromsilber in bedeutender Menge ausscheidet, aber im Kältegemisch bei -19^{0} C. nicht erstarrt und bei der Destillation sich vollständig zersetzt.

Um die Constitution dieses Brommesitylbromides zu ermitteln, wurde es mit einem Ueberschuss von geschmolzenem essigsauren Kali in alkoholischer Lösung gekocht, vom Bromkalium abfiltrirt und das Acetat aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Weil sich dasselbe bei der Desillation theilweise unter Freiwerden von Essigsäure zersetzt, wurde es direct mit Kalihydrat

in alkoholischer Lösung verseift und nach Verdampfen des überschüssigen Alkohols der gebildete Brommesitylalkohol durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Das gelblich braun gefärbte, ölige Product erstarrte nach einiger Zeit beim Stehen an einem kühlen Orte vollständig. Auch dieses zersetzt sich bei der Destillation unter Ausscheidung von Wasser, es wurde deshalb in alkoholischer Lösung mittelst Thierkohle entfärbt und blieb nach Verdampfen des Alkohols als Oel zurück, welches beim Reiben mit einer Glasstange vollständig erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt gab es bei der Analyse 37.51 pCt. Brom, anstatt 37.20 pCt. (berechnet für $C_9H_{11}OBr$).

Der auf diese Weise dargestellte Brommesitylalkohol ist in Alkohol, Aether und in Benzol äusserst leicht löslich und bleibt nach Verdampfen dieser Lösungsmittel als Oel zurück, welches erst nach längerer Zeit und beim Reiben mit einem Glasstabe sogleich unter Freiwerden von Wärme erstarrt. Aus Chloroform, in dem er ebenfalls sehr leicht löslich ist, krystallisirt er schlecht. In kaltem Wasser ist er ganz unlöslich, in kochendem äusserst wenig und krystallisirt daraus bei langsamer Abkühlung in langen, sehr feinen Nadeln. Als das beste Lösungsmittel erwies sich Petroleumäther (Sdp. 40—70° C.), in welchem er in der Kälte sehr wenig löslich ist, dagegen sehr leicht beim Erwärmen. Er krystallisirt dann in kurzen und breiten, beiderseits zugespitzten, wetzsteinartigen Nadeln, welche sternartig gruppirt sind. Er schmilzt bei 66—66.5° C. und erstarrt dann wieder erst nach längerer Zeit. Durch Oxydationsmittel wird er äusserst leicht in die Parabrommesitylensäure übergeführt. Erwärmt man ihn mit der theoretisch berechneten Menge von Kaliumpermanganat auch in einer sehr stark verdünnten Lösung (auf 1 g Permanganat 100 ccm Wasser), so entfärbt sich dieselbe schon nach ½—1stündigem Kochen vollständig, und die aus der Lösung mittelst Salzsäure ausgeschiedene Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen, welche bei 214° C. schmelzen und identisch sind mit den von Schmitz (Ann. Chem. Pharm. 193, 174) genau beschriebenen und gezeichneten Krystallen der Parabrommesitylensäure. Der beschriebene Körper ist also Parabrommesitylalkohol von der Constitution:

$(CH_3)_2 . C_6H_2Br . CH_2\cdots OH$ ($CH_2\cdots OH : Br : CH_3 : CH_3 = 1:4:3:5$)

und das oben erwähnte Bromderivat des Mesitylens, Parabrommesitylbromid:

$(CH_3)_2 . C_6H_2Br . CH_2Br$ ($CH_2Br : Br : CH_3 : CH_3 = 1:4:3:5$).

Als eine merkwürdige Eigenschaft dieses Alkohols kann ich noch hervorheben, dass sich derselbe bei der Destillation grösstentheils unter

Ausscheidung von Wasser zersetzt, und unter den Zersetzungsproducten befindet sich in ziemlich bedeutender Menge auch der entsprechende Parabrommesitylaldehyd. Das flüssige Destillat besitzt nämlich einen starken aldehydartigen Geruch, reducirt Silberlösung und oxydirt sich rasch an der Luft, wobei der Aldehydgeruch verschwindet. Wenn man das Product mit Ammoniak ausschüttelt, so scheidet sich nach Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure in ziemlich bedeutender Menge reine Parabrommesitylensäure aus. Die Zersetzung des Alkohols bei der Destillation erfolgt also zum grossen Theil in der Weise, dass aus 2 Molekülen desselben sich 1 Molekül Wasser ausscheidet unter Bildung des Aldehyds und des Brommesitylens:

$$2\,C_9H_{11}OBr - H_2O = C_9H_9OBr + C_9H_{11}Br.$$

Daneben befinden sich in dem Destillate auch andere, nicht näher untersuchte Producte.

Als ich das rohe Parabrommesitylbromid nochmals mit 1 Molekül Brom am Sonnenlichte behandelte, ging die Einwirkung nur sehr langsam von Statten, ich habe sie deshalb durch gleichzeitiges Erwärmen beschleunigt. Das dickölige Product erstarrte nach längerem Stehen an einem kühlen Orte zu einer breiigen Masse, welche beim Trocknen auf einer Thonplatte einen festen Körper hinterliess. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, welche bei 120—122° C. schmelzen, zuerst aber einige Grade unter dem Schmelzpunkte erweichen. Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat giebt er einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber, und eine auf diese Weise ausgeführte Analyse desselben gab 44.58 pCt. Brom. Der Körper ist also ein Derivat des Mesitylens, welches ein Bromatom im Kern und zwei in den Seitenketten enthält, die Formel $C_6H_2Br.CH_3.(CH_2Br)_2$ verlangt nämlich 44.81 pCt. Brom. Ich habe ihn in zu geringer Menge dargestellt, um seine Constitution näher ermitteln zu können, jedenfalls ist er aber verschieden von dem bei 81—82° C. schmelzenden Tribromid der nämlichen Zusammensetzung, welches Colson dargestellt hatte (diese Berichte XVI, Ref. 2507).

Aus den angeführten Untersuchungen folgt also, dass das Mesitylen bei der Einwirkung von Brom gegen das Licht nicht empfindlich ist, und das Mesitylbromid $C_6H_3-(CH_3)_2.CH_2Br$ vom Schmp. 38.3° C., welches sich leicht unter Mitwirkung der Wärme bildet, lässt sich unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen nicht darstellen. Dagegen ist das Monobrommesitylen gegen Licht empfindlich und liefert beim Behandeln mit 1 Molekül Brom unter diesen Bedingungen das Parabrommesitylbromid. Lässt man also auf das Mesitylen 1 Molekül Brom an der Sonne einwirken, so bildet sich zuerst, ebenso wie in der Finsterniss, das Monobrommesitylen, welches weiter in das Parabrommesitylbromid übergeht, und das Endproduct der Einwirkung besteht aus

einem Gemisch von unangegriffenem Mesitylen, Monobrommesitylen und Parabrommesitylbromid. Ueber die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens des Mesitylens kann ich jetzt keine Ansicht aussprechen, vielleicht wird das möglich sein, wenn ich eine grössere Anzahl von diesen Gegenstand betreffenden Thatsachen ansammele. Jedenfalls steht diese Passivität des Mesitylens im Zusammenhang mit der Metastellung der drei Seitenketten. Ich habe nämlich schon bei den Arbeiten mit Metaxylol hervorgehoben (diese Berichte XVIII, 1277), dass das Brom auf diesen Kohlenwasserstoff in der Finsterniss leichter einwirkt, als auf das Para und Orthoxylol, und dies ist nun beim Mesitylen in so erhöhtem Grade der Fall, dass das Sonnenlicht nicht im Stande ist, die Richtung der Reaction zu ändern.

Pseudocumol.

Von den Bromsubstitutionsproducten des Pseudocumols ist bis jetzt das von Beilstein und Kögler dargestellte Monobrompseudocumol, sowie das Tribrompseudocumol bekannt. Jannasch und Süssenguth glaubten aus den Einwirkungsproducten von Brom auf den bei 161—169° C. siedenden Antheil des Steinkohlentheers ein festes Dibrompseudocumol vom Schmp. 64° C. isolirt zu haben (Zeitschr. für Chemie 7, 454), es erwies sich aber bei einer näheren Untersuchung von Süssenguth (Ann. Chem. Pharm. 215, 247) als Dibrommesitylen. Andere Bromderivate des Pseudocumols sind also nicht bekannt; ich habe bei meinen Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes noch einige derselben darstellen können.

Brom wirkt in der Finsterniss auf das Pseudocumol ziemlich energisch ein. Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Brom erstarrt bald, bevor man noch die ganze Brommenge hinzufügt, und besteht zum grossen Theil aus dem schon mehrmals dargestellten Monobrompseudocumol, welches aus Alkohol in grossen, farbenschillernden Blättern krystallisirt. Es schmilzt bei 73° C., ist also dasselbe Product von der Constitution $CH_3 : CH_3 : CH_3 : Br = 1 : 2 : 4 : 5$, aus welchem Jannasch Durol dargestellt hatte. Man erhält aber dabei, wie mehrere Versuche gezeigt haben, nur gegen 60 pCt. des festen Productes, daneben bildet sich nämlich auch ein öliger Körper, wie dies schon Ernst und Fittig bemerkt hatten (Ann. Chem. Pharm. 139, 187).

Das feste Monobrompseudocumol liefert bei weiterer Einwirkung von Brom auch ein festes Dibrompseudocumol. Behandelt man es mit 1 Molekül Brom in der Finsterniss, oder auch in zerstreutem Tageslichte, so löst es sich in den einfallenden Bromtropfen auf, und nach Hinzufügen der ganzen Brommenge bekommt man ein flüssiges, von Brom stark gefärbtes Product. Die Reaction geht nun langsam von Statten, es entwickelt sich fortwährend Bromwasserstoff, und nach

einiger Zeit erstarrt das Product vollständig. Wenn man dasselbe in heissem Alkohol auflöst, so krystallisirt aus der Lösung ein Gemisch von Di- und Tribromcumol, welches dem Anschein nach aus homogenen Krystallen besteht, aber keinen constanten Schmelzpunkt zeigt. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation lässt es sich in das bei 226° C. schmelzende und in Alkohol sehr schwer lösliche Tribromcumol und in ein bei 61.3° C. schmelzendes Dibromcumol trennen, welches viel leichter löslich ist. Die letzten Mutterlaugen von dem zuerst auskrystallisirten Gemische enthalten noch unangegriffenes Monobrompseudocumol.

Das erwähnte Dibrompseudocumol ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus einer verdünnten Lösung in langen, platten, glänzenden Nadeln, welche so biegsam sind, dass sie sich leicht in einen Knäuel zusammenballen lassen. Beim Krystallisiren aus einer concentrirten Lösung sind die Nadeln fächerartig gruppirt. In Aether, Chloroform und in Benzol ist es sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 61.3° C. und erstarrt bei derselben Temperatur. Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat giebt es gar keinen Niederschlag von Bromsilber, und eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab 57.47 pCt. Brom, anstatt 57.55 pCt. (ber. für $C_6H_{10}Br_2$). Ich muss hier in Erinnerung bringen, dass das oben beschriebene Verhalten des Monobrompseudocumols gegen Brom nicht im Einklang steht mit den Beobachtungen von Fittig, welcher bei dem nämlichen Behandeln des reinen Monobrompseudocumols mit 1 Molekül Brom eine halbflüssige Masse erhielt, die aus Tribromcumol und einem öligen Producte bestand (Ann. Chem. Pharm. 147, 14). Ich konnte das ölige Dibromcumol aus dem festen Monobromcumol nicht darstellen; wenn ich nämlich die Einwirkung auch in dem Momente unterbrach, wo die Masse flüssig geworden war, so erstarrte sie also gleich, sobald ich durch Schütteln mit Natronlauge Brom entfernt hatte, und bestand dann aus meistentheils noch unangegriffenem Monobromcumol, dem festen Di- und Tribromcumol.

Durch Einwirkung von 3 Molekülen Brom auf Pseudocumol in der Finsterniss entsteht endlich das bei 226° C. schmelzende, bereits von anderen Forschern beschriebene Tribromcumol.

Beim Bromiren an der Sonne werden im Pseudocumol die Wasserstoffatome in den Seitenketten substituirt. Ist das Sonnenlicht nicht zu schwach, so geht die Reaction sehr schnell von Statten, man kann Brom fast in einem Strahl einfliessen lassen und die Entfärbung tritt augenblicklich ein, wobei gleichzeitig Bromwasserstoff in Blasen aufsteigt. Beispielsweise endigte die Einwirkung von 160 g Brom auf 120 g Pseudocumol binnen 25 Minuten. Das auf diese Weise dargestellte Product ist flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch bei —17° C. und zersetzt sich bei der Destillation vollständig und so leicht, dass

man es schwerlich durch Einwirkung in der Siedetemperatur des Pseudocumols würde darstellen können. Das Product enthält ein Bromatom in der Seitenkette, ist also ein Pseudocumylbromid; wenn aber das Sonnenlicht zu schwach ist, wie eben in den Wintermonaten, so entsteht daneben auch etwas Monobromcumol. So gab z. B. ein an einem ganz heiteren Januartage dargestelltes Product, nach sorgfältigem Waschen mit Natronlauge, Wasser, und nach Trocknen über Chlorcalcium, bei der Analyse nach Schultze's Methode 36.8 pCt. Brom (die Formel $C_9H_{11}Br$ verlangt 40.20 pCt.). Dagegen gab ein Product, welches an einem minder schönen Tage dargestellt wurde, nur 33.2 pCt. Brom, enthielt also über 17 pCt. Monobromcumol. Die Gegenwart dieses letzteren liess sich auch wirklich nachweisen, indem es bei der Zersetzung des Productes durch Destillation zwischen 230—240° C. überging und bald erstarrte. Im Sommer wird es unzweifelhaft möglich sein, ein ganz reines Pseudocumylbromid darzustellen, da nach Bunsen die chemische Kraft des Sonnenlichtes zur Mittagszeit im Juni zweimal grösser ist, als im December.

Behandelt man das Pseudocumylbromid weiter mit 1 Molekül Brom unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen, so geht schon die Substitution schwieriger von Statten, und nach beendigter Einwirkung erhält man ein öliges Product, welches durch anhaltendes Abkühlen eine butterartige Consistenz annimmt. Durch Absaugen und Auspressen des öligen Antheiles erhält man daraus einen festen Körper, welcher 2 Bromatome in den Seitenketten des Pseudocumols enthält, also ein Pseudocumylenbromid. Eine nach Schultze's Methode ausgeführte Analyse desselben gab 57.42 pCt. Brom, anstatt 57.55 pCt. (ber. für $C_9H_{10}Br_2$). Es krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, aber bei stärkerem Erwärmen und Eindampfen zersetzt es sich grösstentheils, indem die Lösung eine gelbrothe Farbe annimmt und nach Verdampfen ein Oel zurücklässt. In Benzol und Toluol ist es auch in der Kälte leicht löslich, krystallisirt aber daraus schlecht. Das beste Lösungsmittel ist Petroleumäther, aus welchem es in platten, glänzenden und sternartig gruppirten Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 97—97.5° C., erstarrt beim Abkühlen im Haarröhrchen bei 90° C. und schmilzt von Neuem erwärmt wieder bei derselben Temperatur.

Wenn man das Pseudocumol mit 3 Molekülen Brom im Sonnenlichte behandelt, so erfolgt die Substitution des dritten Wasserstoffatoms noch langsamer und schwieriger. Ich habe die Einwirkung durch gleichzeitiges Erwärmen beschleunigt und erhielt als Endproduct der Reaction ein sehr dickes Oel, welches auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht erstarrte. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht.

Lemberg in Galizien, Laborat. d. Prof. Br. Radziszewski.

52. Robert Behrend: Ueber die Condensation von Körpern der Harnstoffgruppe mit Acetessigäther.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Februar.)

Im Anschluss an die von mir (Ann. Chem. Pharm. 229, 1) veröffentlichte Untersuchung über die Condensation von Acetessigäther mit Harnstoff habe ich eine Reihe von Versuchen über das Verhalten anderer Körper der Harnstoffgruppe gegen Aetessigäther angestellt.

Phenylharnstoff vereinigt sich unter Wasseraustritt mit Acetessigäther, wenn man die beiden Körper unter Zusatz von etwas Aether im zugeschmolzenen Rohre auf 140—150° erhitzt. Der ölige Röhreninhalt wird mit verdünnter, kalter Natronlauge gewaschen, mit Aether aufgenommen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Condensationsproduct als gelbes Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar ist.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_3$
C	62.9	62.9 pCt.
H	6.5	6.4 »
N	11.5	11.3 »

Die Reaction ist also im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O$$

verlaufen.

Bei der Verseifung mit Alkalien wird der Aether völlig in Aceton, Alkohol, Kohlensäure und Anilin gespalten, bei der Verseifung mit Säuren werden neben den genannten Producten beträchtliche Mengen von Carbanilsäureäther gebildet.

Letzterer schmolz bei 51° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
C	64.9	65.5 pCt.
H	6.6	6.7 »
N	9.2	8.5 »

Hr. R. List hat gefunden, dass sich Sulfoharnstoff mit Acetessigäther vereinigt, wenn man die alkoholische Lösung der Körper mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Die Lösung gesteht in einigen Tagen zu einem festen, aus asbestartigen Nadeln bestehenden Brei. Der entstandene Aether ist sehr unbeständig und daher nicht isolirbar. Verseift man das rohe Product mit alkoholischem Kali, so erhält man ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Kalisalz von der Zu-

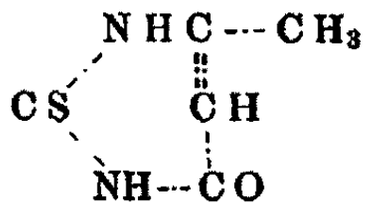
sammensetzung $C_5H_5KN_2SO$. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Salzsäure zersetzt, wobei sich ein in Wasser sehr schwerlöslicher, wohl krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $C_5H_6N_2SO$ ausscheidet.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6N_2SO$
C	42.2	42.3 pCt.
H	4.6	4.2 »
N	20.0	19.7 »
S	22.9	22.5 »

Derselbe entspricht dem Methyluracil, von dem er sich durch Vertretung des Harnstoffrestes durch den Sulfoharnstoffrest unterscheidet. Seine Entstehung wird veranschaulicht durch die Gleichungen:

$$C_6H_{10}O_3 + CSN_2H_4 = C_7H_{12}N_2SO_2 + H_2O,$$
$$C_7H_{12}N_2SO_2 + KOH = C_5H_5KN_2SO + C_2H_6O + H_2O,$$
$$C_5H_5KN_2SO + HCl = C_5H_6N_2SO + KCl.$$

Nach Analogie mit dem Methyluracil kommt ihm folgende Structurformel zu:



Der Körper erweist sich als identisch mit der von Nencki und Sieber (Journal. f. pr. Chem. (II) 25, 72) erhaltenen Verbindung. Wie jene liefert er ein Silbersalz von der Formel $C_5H_4Ag_2N_2SO$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	60.0	60.7 pCt.

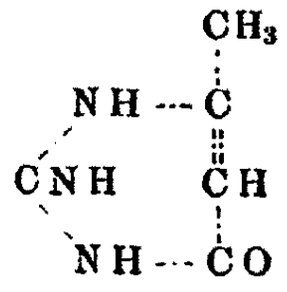
Die Einwirkung von Guanidin auf Acetessigäther ist von Herrn A. Köhler studirt worden.

Man erhält ein dem Methyluracil entsprechendes Product, wenn man Guanidincarbonat mit Acetessigäther in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaction geht im Sinne der Gleichung:

$$CN_3H_5 + C_6H_{10}O_3 = C_5H_7N_3O + C_2H_6O + H_2O$$

vor sich.

Nach Analogie mit dem Methyluracil ist der Verbindung die Structurformel:



zuzuertheilen.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen der angegebenen Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet
C	47.9	48.0 pCt.
H	5.8	5.6 »
N	33.9	33.6 »

Der Körper löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; sehr schwer in Alkohol. Aus Wasser krystallisirt er in prismatischen Nadeln. Er besitzt zugleich die Eigenschaften einer Säure und einer Base; in Säuren wie Alkalien löst er sich mit gleicher Leichtigkeit. Mit Salzsäure liefert er ein schön krystallisirtes Chlorhydrat.

Die Untersuchung der Einwirkung von Acetessigäther auf substituirte Sulfoharnstoffe, Biuret, Cyanamid, Urethane und Allophansäureäther, sowie das genauere Studium der Eigenschaften der erhaltenen Condensationsproducte ist gleichfalls in Angriff genommen.

Leipzig. Physikalisch-Chemisches Institut. 4. Februar 1886.

53. Heinrich Kiliani: Ueber das Cyanhydrin der Lävulose.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Inhalt meiner früheren Mittheilung über den gleichen Gegenstand[1]) kann jetzt nach verschiedenen Richtungen hin ergänzt werden.

Betreffs der Darstellung des Cyanhydrins habe ich es bei späteren Versuchen vortheilhaft gefunden, die auf dem Saugtrichter gesammelte Krystallmasse nach Entfernung der Hauptmenge der Mutterlauge nochmals in einen Kolben zu bringen, in diesem mit absolutem Alkohol tüchtig zu schütteln und schliesslich wiederholt dem Absaugen bezw. Auswaschen zu unterwerfen. Auf diese Weise kann man auch grössere Massen von Cyanhydrin völlig von der Mutterlauge befreien und dann direct im Vacuum trocknen. Ein Abpressen der Krystalle ist nicht zu empfehlen, weil dieselben regelmässig noch geringe Mengen von freier Blausäure enthalten, wodurch das im Presspapier vorhandene Eisen in Berlinerblau verwandelt wird, welches dem Präparate hart-

[1]) Diese Berichte XVIII, 3066.

näckig anhaftet, so dass die trockne Masse eine schwach bläuliche, ihre wässrige Lösung aber eine grüne Farbe zeigt. Aus einer solchen Lösung scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure der Farbstoff nach und nach in Flocken ab.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen krystallisirt bei ca. 14tägigem Stehen derselben in verschlossenen Flaschen noch eine sehr beträchtliche Quantität des Cyanhydrins in gelblich gefärbten, weichen Wärzchen aus; diese zweite Krystallisation kann aber durch Absaugen nicht vollständig von der Mutterlauge getrennt werden, da eben wegen der weichen Consistenz die Filtration sehr langsam von Statten geht, so dass die obersten Partieen aus der Luft Wasser anziehen und schmierig werden. Man streicht deshalb am zweckmässigsten die von dem grössten Theil der Mutterlauge befreite Masse auf rasch einsaugende Thonplatten und erhält so das Cyanhydrin als zwar gelblich gefärbte, für die weitere Verarbeitung aber doch meist genügend reine Krusten.

Ich habe auch versucht, das Lävulosecyanhydrin direct aus Invertzucker zu gewinnen, um die Anwendung des theuren Inulins umgehen zu können, jedoch ohne Erfolg. Aus einem Gemisch von syrupösem Invertzucker und der äquivalenten Menge Blausäure krystallisirt zwar nach Zusatz eines Körnchens Lävulosecyanhydrin eine ziemliche Menge des letzteren aus; allein man kann die Substanz nicht fassen, schon nach wenigen Stunden ist sie in der Regel wieder verschwunden, d. h. in Syrup verwandelt worden.

Das aus Wasser umkrystallisirte Cyanhydrin bildet nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer »tafelförmig entwickelte Combinationen des monoklinen Systems, welche dadurch gut charakterisirt sind, dass auf den grössten Flächen derselben, im convergenten polarisirten Lichte, das Interferenzbild einer optischen Axe excentrisch, aber in symmetrischer Lage zur Erscheinung gebracht werden kann«. Eine Messung der Krystalle war nicht möglich.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde früher durch ein Versehen als zwischen 100 und 105° liegend angegeben; es soll heissen 110—115°.

Auch das Drehungsvermögen versuchte ich zu bestimmen, vermochte aber bei einer 5procentigen Lösung in 1 dm langer Schicht nur eine ganz schwache, quantitativ nicht mit Sicherheit bestimmbare Drehung nach rechts zu constatiren.

Völlig negative Resultate ergaben die Versuche, welche darauf abzielten, das Cyanhydrin durch nascirenden Wasserstoff in ein Amin bezw. durch Wasserstoffhyperoxyd in ein Amid zu verwandeln.

Metalloxydhydrate spalten aus dem Lävulosecyanhydrin schon bei gewöhnlicher Temperatur Blausäure ab. So liefert z. B. dessen frisch bereitete wässrige Lösung auf Zusatz von Eisenoxydoxydulsalz, Kalilauge und Salzsäure momentan einen Niederschlag von Berliner-

blau; alkalische Kupferlösung wird durch das Cyanhydrin ebenso wie durch Lävulose reducirt und aufgeschlämmtes Silberoxyd veranlasst alsbald die Abscheidung von Cyansilber.

Die oben erwähnte Abspaltung von Blausäure und Rückbildung von Lävulose scheint aber auch, allerdings nur in sehr geringem Maasse, bei der Umwandlung des Cyanhydrins in Lävulosecarbonsäure unter dem Einflusse der rauchenden Salzsäure stattzufinden. Ich schliesse dies aus der Thatsache, dass das nach früheren Angaben bereitete Gemisch von Säure und Ammonsalz immer Fehling's Lösung schwach reducirt. Dieses Gemenge enthält übrigens noch eine dritte Substanz und zwar in erheblicher Menge — das Lacton der Lävulosecarbonsäure. Löst man nämlich den anfänglich ausgeschiedenen Salmiak, statt ihn mittelst Absaugen zu entfernen, durch Zusatz von Wasser wieder auf und fügt dann Silberoxyd hinzu, bis die saure Reaction gerade verschwunden ist, so enthält die abfiltrirte Lösung noch sehr viel Chlor; wäre nun ausschliesslich die freie Carbonsäure vorhanden, so müsste nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_{13}O_6 . CN + 2H_2O + (x+1)ClH = C_6H_{13}O_6 . COOH + ClNH_4 + x\,ClH.$$

$$\text{II.}\quad 2[C_6H_{13}O_6 . COOH + ClNH_4 + x\,ClH] + (x+1)Ag_2O = 2\,C_6H_{13}O_6 . COONH_4 + 2(x+1)AgCl + (x+1)H_2O,$$

die Flüssigkeit in dem Momente neutral werden, in welchem sämmtliches Chlor als Chlorsilber abgeschieden ist. Verwandelt sich dagegen ein Theil der Carbonsäure sofort nach ihrer Entstehung unter Wasserverlust in Lacton, so enthält die Lösung auf je 1 Molekül organischer Säure mehr als 1 Molekül Salmiak und beim Zusatz des Silberoxyds wird neutrale Reaction eintreten, ehe noch sämmtliches Chlor in Chlorsilber übergeführt wurde, was thatsächlich der Fall ist. Selbst dann, wenn man nach meiner früheren Vorschrift den anfangs auskrystallisirten Salmiak entfernt und hierauf die Flüssigkeit durch Silberoxyd neutralisirt, bleibt noch etwas Chlor gelöst, welches durch directe weitere Zugabe von Silberoxyd nicht entfernbar ist, weil sonst gleichzeitig Ammoniak frei wird. Filtrirt man aber in diesem Falle die neutrale Lösung vom Chlorsilber ab und dampft sie auf etwa die Hälfte des Volumens ein, so wird sie wieder stark sauer und nun kann der Rest des Chlors leicht durch Silberoxyd beseitigt werden. Um aus dem so erhaltenen Gemenge von Säure, Lacton und Ammonsalz, welches, wie oben erwähnt, wahrscheinlich auch Spuren von Lävulose enthält, das Kalksalz in möglichst reinem Zustande zu gewinnen, habe ich die concentrirte Lösung mit reinem, gepulvertem Calciumoxyd in geringem Ueberschusse vermischt und im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, bis letztere kein Ammoniak mehr aufnahm, wobei sich in der Lösung einzelne Gallertklumpen (basisches

Kalksalz?) bildeten; schliesslich wurde durch Oxalsäure genau neutralisirt, filtrirt und die Lösung im Vacuum völlig verdunstet. Ich gewann so ein gelb gefärbtes, amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Kalksalz, welches bei 95° sehr leicht constantes Gewicht annahm. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2644 g lieferten unter ausserordentlich starkem Aufblähen 0.0308 g Calciumoxyd.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$	Gefunden
CaO	11.43	11.65 pCt.

Durch Zersetzung dieses Salzes mittelst Oxalsäure erhielt ich ein nicht krystallisirbares Gemenge von Säure und Lacton, aus welchem ich noch das Blei-, Zink-, Cadmium- und Magnesiumsalz darstellte. Diese sind sämmtlich in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen trockneten auch bei langsamer Verdunstung zu amorphen, gummiartigen Massen ein.

Behufs sicherer Identificirung der durch Reduction der Lävulosecarbonsäure gewonnenen Heptylsäure stellte ich zunächst nochmals deren Calcium-, dann auch das Strontiumsalz dar. Während die frühere Analyse des Kalksalzes einen Wassergehalt von 25.5 pCt. ergeben hatte, fand ich bei der neuerdings ausgeführten Bestimmung 24.6 pCt. Der Verlust von 6 Molekülen Wasser würde eine Gewichtsabnahme von 26.6 pCt., jener von 5 Molekülen eine solche von 23.2 pCt. bedingen. Da nun das Salz an der Luft ausserordentlich rasch verwittert, halte ich es für das Wahrscheinlichste, dass der wasserhaltigen Substanz die Formel $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 6H_2O$ zukommt. Die kaltgesättigte Lösung des Salzes trübt sich beim Erwärmen.

Das Strontiumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mittelst Strontianhydrat und Verdunstenlassen der Lösung im Vacuum bis zum Beginne der Krystallisation in Form von büschelförmig vereinigten, weichen, ziemlich langen Nadeln erhalten. Auch dieses Salz verwittert rasch an der Luft, im Vacuum entweicht das Krystallwasser innerhalb weniger Stunden vollständig.

I. 0.1622 g möglichst rasch trocken gepresstes Salz verloren im Vacuum 0.0316 g oder 19.48 pCt. Wasser. Berechnet für $(C_7H_{13}O_2)_2Sr + 5H_2O$ 20.67 pCt., für $(C_7H_{13}O_2)_2Sr + 4H_2O$ 17.2 pCt. Die erstere Formel wird also wahrscheinlich die richtigere sein.

II. 0.1306 g im Vacuum getrocknetes Salz lieferten 0.0692 g Strontiumsulfat.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Sr$	Gefunden
Sr	25.28	25.19 pCt.

Im Gegensatze zu den hier beschriebenen Salzen enthielt das Kalksalz der von Hecht[1]) dargestellten Isoheptylsäure (Methylbutyl-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 309.

essigsäure) nur $1^1/_2$, das Strontiumsalz nur 2 Moleküle Wasser, so dass zunächst eine Identität dieser beiden Säuren unmöglich erschien.

Zu meiner grossen Ueberraschung zeigten aber auch die entsprechenden Salze der Aethyl-*n*-propylessigsäure, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet werden soll, ganz andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften. Demnach hätte die von mir erhaltene (keinenfalls normale) Heptylsäure weder Methylbutyl-, noch Aethylpropylessigsäure sein können, ein Resultat, welches nach den in meiner früheren Mittheilung gemachten theoretischen Auseinandersetzungen nur dann verständlich gewesen wäre, wenn die Lävulose keine normale Kohlenstoffkette besitzen würde. Nachdem ich mich aber durch eigenen Versuch überzeugt hatte, dass dieser Zucker durch Natriumamalgam in stets ganz schwach sauer gehaltener Lösung wirklich mit grösster Leichtigkeit zu Mannit reducirt wird, an dem Vorhandensein einer normalen Kette also nicht zu zweifeln ist, schien mir zur Aufklärung der obigen Widersprüche vor Allem die Beantwortung der folgenden Frage nöthig zu sein: »Ist es nicht etwa doch möglich, auch aus der Säure von Hecht ein Calcium- bezw. Strontiumsalz mit höherem Wassergehalte darzustellen, und wenn dies nicht gelingt, wie verhalten sich die Salze derjenigen Methyl-*n*-butylessigsäure, welche aus Acetessigester darstellbar sein muss?«

Alle Versuche, aus der Säure von Hecht unter den gleichen Bedingungen wie aus meiner Säure ein einheitlich krystallisirtes Kalk- oder Strontiumsalz darzustellen, blieben jedoch vergeblich. Es bildete sich jedesmal auch bei möglichst langsamer Verdunstung auf der Oberfläche wie am Boden eine amorphe Haut, an welcher sich dann allmählich Krystallwärzchen ansetzten, die aber mit den aus dem Reductionsprodukte der Lävulosecarbonsäure gewonnenen Verbindungen nicht die geringste Aehnlichkeit zeigten. Dabei möchte ich allerdings ausdrücklich hervorheben, dass Hr. Prof. Hecht schon bei Uebersendung der Probe bemerkt hatte, dass ihm ein völlig reines Präparat nicht mehr zur Verfügung stehe.

So blieb mir denn nichts anderes übrig, als auch die Methyl-*n*-butylessigsäure auf dem Wege der Acetessigestersynthese darzustellen. Die Lösung dieser Aufgabe wurde mir sehr erleichtert durch die Freundlichkeit der Herren E. Buchner und M. Kahn, welche mir den als Ausgangsmaterial nöthigen *n*-Butylalkohol gütigst überliessen. Die Bereitung und Isolirung der Methylbutylessigsäure erfolgte analog derjenigen der Aethyl-*n*-propylessigsäure. Bei der fraktionirten Destillation des Rohproduktes ging die Hauptmenge bei 210° (corr. für 760 mm) über; die Analyse dieser Fraktion bewies die Reinheit der erhaltenen Säure:

0.207 g lieferten 0.4899 g Kohlensäure und 0.2064 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{14}O_2$	Gefunden
C	64.62	64.54 pCt.
H	10.77	11.06 »

Das Calcium- und Strontiumsalz dieser Säure verhalten sich nun ganz genau wie die betreffenden Salze der Heptylsäure aus Lävulosecarbonsäure.

Das Kalksalz krystallisirt leicht in ziemlich langen, weichen Nadeln; sollte in Folge zufälliger allzurascher Verdunstung die Bildung einer amorphen Haut erfolgen, so genügt es, dieselbe durch Zusatz von möglichst wenig Wasser wieder aufzulösen, um in kürzester Frist die Ausscheidung der charakteristischen Nadeln zu erhalten. Analyse und Löslichkeitsbestimmung führten zu folgenden Resultaten:

I. 0.1322 g trocken gepresstes Salz verloren im Vacuum sehr rasch 0.034 g oder 25.72 pCt. Wasser. Bei dem heptylsauren Kalk aus Lävulosecarbonsäure wurden gefunden 25.5 bezw. 24.6 pCt. Wasser.

II. 0.0976 g im Vacuum getrocknetes Salz ergaben 0.0184 g oder 18.85 pCt. Calciumoxyd. Berechnet für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$ 18.79 pCt.

III. 1.214 g der von den Krystallen bei 16.5° C. abfiltrirten [1]) Mutterlauge lieferten 0.018 g Calciumoxyd. Also lösen 100 Theile Wasser von 16.5° C. 8.5 Theile wasserfreies Salz. Bei dem Reductionsprodukte der Lävulosecarbonsäure hatten sich ergeben 7.8 Theile Salz auf 100 Theile Wasser von 17.5° C.

Das Strontiumsalz der Methyl-*n*-butylessigsäure aus Acetessigester krystallisirt in langen, büschelförmig gruppirten, sehr leicht verwitternden Nadeln.

I. 0.1916 g trocken gepresstes Salz verloren im Vacuum sehr rasch 0.0355 g oder 18.53 pCt. Wasser. Das entsprechende Salz aus der Lävulosecarbonsäure hatte 19.48 pCt. Wasser abgegeben.

II. 1.1429 g der von den Krystallen bei 17° C. abfiltrirten Lösung lieferten 0.0617 g Strontiumsulfat, wonach 100 Theile Wasser von 17° 11.3 Theile wasserfreies Salz lösen.

Demnach ist die durch Reduction der Lävulosecarbonsäure gewonnene Heptylsäure unzweifelhaft identisch mit der aus Acetessigester dargestellten Methyl-*n*-butylessigsäure; infolge dessen ist das bei jener Reduction als Zwischenprodukt auftretende Heptolacton als *α*-Methylcaprolacton und die Lävulosecarbonsäure selbst als *α*-Methoxyl-

[1]) Ich habe bei sämmtlichen Löslichkeitsbestimmungen die Lösung zunächst in einem tarirten Fläschchen mit eingeriebenen Stöpsel aufgefangen und in diesem gewogen, um jeden Fehler durch Verdunstung zu vermeiden. Dann wurde die Flüssigkeit erst in das zur Metallbestimmung bestimmte Gefäss gespült.

pentoxycapronsäure aufzufassen; der Lävulose aber muss endgiltig die Constitutionsformel:

$$CH_2OH.CO.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH$$

zuerkannt werden.

Hiermit stehen völlig im Einklange die Resultate, welche ich früher bei der Oxydation dieser Zuckerart gewonnen hatte, und welche durch die kürzlich erfolgte Publication von Börnstein und Herzfeld [1]) eine sehr erfreuliche Vervollkommnung und Bestätigung fanden.

Ueber das Verhalten der Lävulosecarbonsäure zu Oxydationsmitteln werde ich später Bericht erstatten.

München, im Februar 1866.

---

54. Heinrich Kiliani: Ueber Aethyl-*n*-propylessigsäure.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Behufs Gewinnung dieser Säure wurde zunächst Aethylacetessigester nach der Methode von Conrad und Limpach [2]) in Aethyl-*n*-propylacetessigester verwandelt, letzterer durch Zusatz von Wasser bezw. Ausschütteln mit Aether isolirt, durch Natriumsulfat getrocknet und im Fractionskolben erhitzt, bis das Thermometer 145° zeigte. Das im Kolben verbliebene Oel wurde von gleichzeitig ausgeschiedenem Jodnatrium abfiltrirt, mit 2 Theilen Kalihydrat, 1/3 Theil Wasser und 1/3 Theil absolutem Alkohol versetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler über freier Flamme erwärmt. Dabei fand anfangs eine äusserst heftige Reaction statt. Schliesslich wurde die Masse mit Wasser vermischt, durch Schütteln mit Aether eine ziemliche Menge von braunem Oel entfernt, die wässrige Lösung mit concentrirter Salzsäure angesäuert, das ausgeschiedene Oel abgehoben, zuerst mittelst Natriumsulfats und endlich durch Phosphorpentoxyd entwässert. Die bei der darauffolgenden Destillation erhaltene Hauptfraction 200—218° wurde abermals durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Sie lieferte dann bei abermaliger Destillation in der Hauptsache ein bei 209.2° (corr. für 760 mm) übergehendes, farbloses, in Kältemischung nicht erstarrendes

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3353.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 192, 153.

Oel, welches sich durch die Analyse als reine Aethyl-*n*-propylessigsäure charakterisirte:

0.2449 g lieferten 0.5805 g Kohlensäure und 0.2366 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{14}O_2$	Gefunden
C	64.62	64.64 pCt.
H	10.77	10.74 »

Das **Kalksalz** wurde durch Digestion der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat, darauf folgende Neutralisation mittelst Kalkwassers und Verdunstenlassen der filtrirten Lösung über Schwefelsäure in Form von weichen Nadeln erhalten. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen.

I. 0.2894 g des trocken gepressten Salzes verloren im Vacuum langsam 0.031 g Wasser.

II. 0.2959 g desselben Salzes lieferten 0.05 g Calciumoxyd.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	10.77	10.71 pCt.
CaO	16.77	16.89 »

III. 0.251 g im Vacuum getrocknetes Salz enthielten 0.0466 g Calciumoxyd.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$	Gefunden
CaO	18.79	18.56 pCt.

IV. 2.1548 g der von den Krystallen bei 19.5° C. abfiltrirten Mutterlauge lieferten 0.0415 g Calciumoxyd.

Also lösen 100 Theile Wasser von 19.5° 11.4 Theile wasserfreies Salz.

Das **Strontiumsalz**, bereitet durch Neutralisation der Säure mittelst Strontianhydrats, krystallisirt bei langsamer Verdunstung der Lösung in kleinen, farblosen, stark glänzenden Prismen aus, welche ihr Krystallwasser im Vacuum sehr langsam verlieren.

I. 0.1943 g trocken gepresstes Salz lieferten 0.0928 g Strontiumsulfat.

	Ber für $(C_7H_{13}O_2)_2Sr + 2H_2O$	Gefunden
Sr	22.89	22.73 pCt.

II. 2.3044 g der von den Krystallen bei 18.5° abfiltrirten Lösung ergaben 0.2674 g Strontiumsulfat. Folglich lösen 100 Theile Wasser von 18.5° 27.9 Theile wasserfreies Salz.

Das **Baryumsalz** krystallisirt erst aus fast syrupdicker Lösung in dendritisch verzweigten Nadeln.

Kocht man die wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Silber und filtrirt kochend heiss, so krystallisirt aus dem Filrate das **Silbersalz** in sehr feinen, vielfach verfilzten Nadeln aus.

8.2761 g der bei 14° C. abfiltrirten Mutterlauge enthielten 0.0118 g Silber. 100 Theile Wasser von 14° lösen also 0.312 g Salz.

Das Bleisalz wurde durch 12stündige Digestion der Säure mit aufgeschlämmtem Bleicarbonat und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure in 1—2 cm langen, farblosen Nadeln gewonnen, welche nach dem Trockenpressen 39.6 pCt. Blei enthielten, während für $(C_7H_{13}O_2)_2Pb + 3H_2O$ sich 39.8 pCt. Blei berechnen würden. Trotzdem möchte ich aber bezweifeln, ob dem Salze die angeführte Formel zukommt, da dasselbe deutlich nach freier Säure riecht und schon beim Stehen über Schwefelsäure erweicht. Eine Verbindung von der Formel $2(C_7H_{13}O_2)_2Pb + C_7H_{14}O_2$ würde 39.0 pCt. Blei erfordern. Das in Wasser sehr schwer lösliche Salz löst sich übrigens auch in Alkohol und krystallisirt aus diesem in gleicher Form.

Bringt man zu Aethylpropylessigsäure aufgeschlämmtes, kohlensaures Kupfer, so wird letzteres sehr leicht zersetzt, doch gehen nur Spuren von Kupfer in die Lösung über, d. h. das Kupfersalz ist in Wasser fast unlöslich. Giesst man aber das Wasser ab und fügt zum Rückstande ca. 95procentigen Alkohol, so entsteht alsbald eine intensiv blaugrün gefärbte Lösung, bei deren freiwilliger Verdunstung das Salz in dunkelgrünen, zu Krusten vereinigten, wasserfreien Warzen auskrystallisirt.

0.2364 g trocken gepresstes Salz ergaben 0.0588 g Kupferoxyd [1]).

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$	Gefunden
CuO	24.65	24.87 pCt.

Vergleicht man nun die oben mitgetheilten Eigenschaften der Salze der Methyl-*n*-butyl-, sowie der Aethyl-*n*-propylessigsäure mit den Beobachtungen, welche Hecht an den Salzen seiner Isoheptylsäure machte, so kann man die letztere vorläufig mit keiner der beiden von mir dargestellten Heptylsäuren identificiren, wenn auch die Identität mit Aethylpropylessigsäure die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Uebrigens beabsichtigt Hr. Prof. Hecht, wie er mir mittheilte, die Differenzen in den beiderseitigen Beobachtungen durch neue Versuche aufzuklären.

München, im Februar 1886.

---

[1]) Beim directen Glühen versprüht das Salz. Deshalb wurde die abgewogene Substanz zuerst mit concentrirter Oxalsäurelösung versetzt, die Lösung verdampft und der Rückstand geglüht. — Der vorherige Zusatz von Oxalsäure erweist sich auch sehr vortheilhaft bei der Analyse von Salzen, welche sich bei directem Erhitzen sehr stark aufblähen, wie z. B. gluconsaurer, lävulosecarbonsaurer Kalk, ferner bei Löslichkeitsbestimmungen von Salzen, welche beim directen Eindampfen ihrer Lösungen amorphe, häutige oder gallertartige Ausscheidungen geben, durch welche sehr leicht die Bildung von Dampfblasen und in Folge dessen ein Verlust durch Verspritzen veranlasst wird.

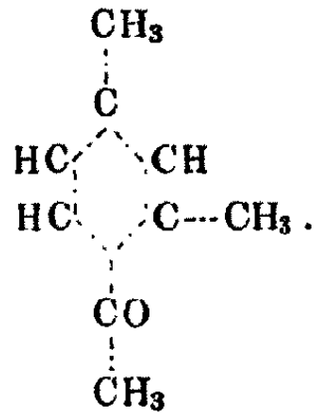
55. Ad. Claus: Ueber gemischte Methylketone und deren Oxydation zu α-Ketonsäuren.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit theilte ich eine in Gemeinschaft mit Wollner (diese Berichte XVIII, 1856) ausgeführte Untersuchung über Methyl-*p*-Xylylketon mit, bei welcher es uns gelungen war, dieses Keton durch directe Oxydation der Ketonmethylgruppe in die entsprechende α-Ketonsäure überzuführen. Seitdem habe ich diese Reaction weiter verfolgt und eine Anzahl anderer aromatischer Methylketone darstellen und auf ihre Oxydirbarkeit zu α-Ketonsäuren untersuchen lassen.

Zunächst schien es mir wünschenswerth, zu constatiren, ob die Angabe, dass das Acetophenon unter keinen Umständen zu der sogenannten Benzoylameisensäure oxydirt werden könne, richtig sei. Hr. Dr. Strommenger hat diese Untersuchung ausgeführt und dabei gefunden, dass Acetophenon auch bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in verdünnter Lösung in der Kälte direct zu Benzoësäure oxydirt wird, dass es also in der That nicht gelingt, die Phenylglyoxylsäure aus dem Methylphenylketon zu erhalten.

Sodann habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Gärtner die Methylketonisirung des Metaxylols ausgeführt. Man erhält, wenn man dieselbe genau nach der diese Berichte XVIII, 1856 für das *p*-Xylol gegebenen Vorschrift ausführt, nur ein Keton, und zwar dasjenige, in welchem die Acetylgruppe zur einen Methylgruppe in Ortho-, zur anderen in Para-Stellung steht, also entsprechend der Formel:



Im reinen Zustande bildet dieses Keton, — Orthoparadimethylacetylbenzol —, eine farblose, angenehm aromatisch, pfeffermünzähnlich riechende, ölige Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 227—228° C. (uncorr.) liegt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
C	80.70	81.08 pCt.
H	8.50	8.10 »

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte geht das Keton leicht in die entsprechende α-Ketonsäure über: Aus 15 g des Ketons wurden durchschnittlich 12—13 g Säure erhalten. Diese, die Orthoparadimethylbenzoylameisensäure, oder Orthoparadimethylphenylglyoxylsäure, bildet eine ölige, farblose Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht gelöst wird. Sie ist nicht destillirbar, sondern zersetzt sich bei etwa 200° C. in Kohlensäure und den Aldehyd der entsprechenden Dimethylbenzoësäure (Xylylsäure); die gleiche Zersetzung erleiden die Salze, wenn ihre Lösungen mit Base gekocht werden, und an diesem Auftreten eines an Bittermandelöl erinnernden Geruches kann man die α-Ketonsäure am einfachsten erkennen. Lässt man die ölförmige Säure längere Zeit im Exsiccator stehen, oder giesst man sie heiss in ein Gefäss, das dann luftleer gesaugt wird, so erstarrt sie zu einer strahlig krystallinischen Masse, die nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier den Schmelzpunkt 85° C. (uncorr.) zeigt.

Das Baryum-, wie das Calciumsalz krystallisiren beim Eindunsten der wässrigen Lösungen in kleinen, farblosen Nadeln, und enthalten beide je 2 Moleküle Krystallwasser; die entwässerten Salze liessen finden:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_{10}H_9O_3)_2$
Ba	27.81	27.90 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_{10}H_9O_3)_2$
Ca	10.02	10.15 pCt.

Das Silbersalz fällt aus der concentrirten Lösung des Calciumsalzes als gelblichweisses, amorph erscheinendes Pulver, ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, aus Nädelchen bestehenden Aggregaten.

	Gefunden	Berechnet für $Ag.C_{10}H_9O_3$
C	41.64	42.10 pCt.
H	3.28	3.15 »
Ag	37.51	37.80 »

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.10) geht die α-Ketonsäure leicht und glatt unter Kohlensäureabspaltung in die Dimethylbenzoësäure vom Schmp. 126° C. über, und da für diese die Stellung 1. 2. 4. ($CO_2H = 1$) mit aller Sicherheit feststeht, so ist damit die oben angegebene Structur für das aus dem Metaxylol entstehende Methylketon unzweifelhaft nachgewiesen.

Ohne hier auf die Beschreibung weiterer Derivate unseres Metaxylylketons einzugehen, sei nur die eine Thatsache als besonders interessant — wie sich weiter unten ergeben wird — hervorgehoben, dass es, ebenso wie bei der Acetylverbindung des Paraxylols, auf keine Weise gelingt, ein fassbares Condensationsproduct aus

diesem Keton, in welchem die beiden Methylseitenketten des Benzolkernes zur Ketonbindung in Ortho- und Parastellung stehen, zu erhalten, sondern dass stets nur verharzte, schmierige Producte entstehen.

Auch aus dem Orthoxylol entsteht nach den Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Claussen ausgeführt habe, bei Einhaltung der angeführten Versuchsbedingungen nur ein Methylketon und zwar dasjenige, welches die Acetylgruppe zur einen Methylgruppe in Para-, zur anderen in Metastellung enthält.

Dieses Metaparadimethylphenylmethylketon ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, die bei 243° C. (uncorr.) siedet. Die Analyse ergab Hrn. Claussen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
C	80.82	81.08 pCt.
H	8.54	8.16 »

Aus diesem Keton gelingt es nicht, eine α-Ketonsäure zu erhalten. Auch wenn man eine beschränkte Menge von Kaliumpermanganat in ganz verdünnter, wässriger Lösung und in der Kälte anwendet, geht die Oxydation unter Kohlensäurebildung wenigstens bis zur Entstehung von Dimethylbenzoësäure, während ein entsprechender Theil des Ketons unverändert bleibt. Die entstehende Säure ist die sogenannte Paraxylylsäure mit dem Schmp. 163° C., und damit ist die Constitution unseres aus dem Orthoxylol derivirenden Methylketons als 1. 3. 4 (die Ketonbindung = 1) festgestellt.

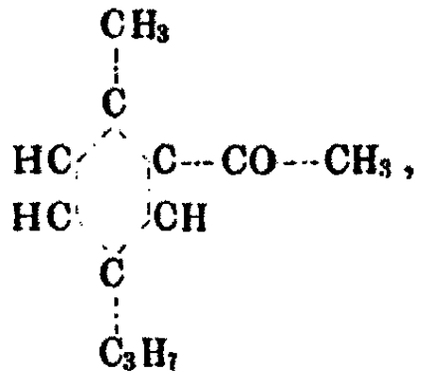
Von ganz besonderem Interesse ist es nun, dass dieses Keton, welches keine glatte Oxydation zu einer noch den ganzen Kohlenstoffkern enthaltenden Säure gestattet, andererseits Condensationsreactionen verhältnissmässig leicht zugänglich ist. So entsteht unter der Einwirkung von Salzsäure in reichlicher Menge ein, dem Mesityloxyd entsprechendes, krystallinisches Product vom Schmp. 113° bis 114° C. (uncorr.), dessen Analyse folgende Resultate ergeben hat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}O$
C	85.98	86.31 pCt.
H	8.23	7.93 »

Unter der Einwirkung von Phosphorpentoxyd entsteht ein anderes, bei 165° C. schmelzendes Condensationsproduct, mit dessen näherer Untersuchung Hr. Claussen soeben beschäftigt ist.

In Gemeinschaft mit Hrn. Cropp habe ich ferner das Cymol (*p*-Methylpropylbenzol) der Acetylchlorid-Aluminiumchlorid-Reaction unterworfen. Auch hieraus wird bei Einhaltung der beschriebenen

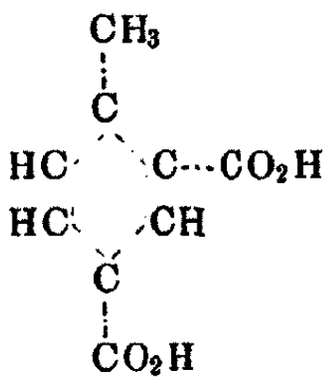
Versuchbedingungen nur ein Keton erhalten, und dieses entspricht der Constitutionsformel:



so dass also die Ketonisirung in der Orthostellung zur kürzeren Seitenkette stattgefunden hat. — Dieses Orthomethylparapropylacetylbenzol siedet bei 245—250° C., ist ebenfalls ein Oel und führte Hrn. Cropp bei der Analyse zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}O$
C	81.38	81.80 pCt.
H	9.57	9.09 »

Bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte liefert dieses Keton leicht und in guter Ausbeute die entsprechende α-Ketonsäure als ein dickflüssiges Oel, das im Exsiccator allmählich fest wird; durch ihren Zerfall in Kohlensäure und einen dem Bittermandelöl ähnlich riechenden Aldehyd ist sie genügend als α-Ketonsäure charakterisirt. Auch mit der Untersuchung der diesem Aldehyd zugehörigen Säure, offenbar der Cymyl-α-carbonsäure, ist Hr. Cropp gegenwärtig noch beschäftigt. Bei der Oxydation der α-Ketonsäure mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.1) entsteht diese Cymylcarbonsäure nur in untergeordneter Menge, vorwiegend wird dabei vielmehr dieselbe Methylisophtalsäure gebildet:



welche wir auch (diese Berichte XVIII, 1858) aus dem *p*-Xylylmethylketon erhalten haben. Diese Säure ist in Wasser nur sehr wenig löslich, sie schmilzt bei 330° C. noch nicht und lieferte bei fortgesetztem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung ein Sublimat von zarten, kleinen, weissen Nädelchen. Ich habe, entgegen der früher (l. c.) ausgesprochenen Vermuthung, heute die Ueberzeugung, dass sie

mit der von Jacobson aus der Isoxylylsäure dargestellten sogenannten β-Xylidinsäure identisch ist, und dass die von Jacobson gemachte Angabe, die Säure schmölze bei 320—330°, auf eine Verunreinigung des von ihm untersuchten Präparates zurückzuführen ist.

Endlich habe ich — um die Frage, welche Stellung der eingeführte Acetylrest den vorhandenen Seitenketten am Benzolkern gegenüber einnimmt, im einfachsten Fall zu entscheiden — in Gemeinschaft mit Hrn. Riedel die Acetylirung des Toluols ausgeführt. Wir haben constatirt, dass dabei, wenn man das wiederholt beschriebene Verfahren einhält, nur ein Keton, nämlich das Paramethylphenylmethylketon, entsteht. Allerdings wird neben diesem bei 220° C. siedenden Keton noch ein anderes, bedeutend höher siedendes, vielleicht aus mehreren Verbindungen bestehendes Product erhalten, allein dieses ist offenbar complicirter zusammengesetzt und, wie wir zu vermuthen Anlass haben, durch Einwirkung von mehreren Molekülen Acetylchlorid auf ein Molekül Toluol entstanden.

Das Paratolylmethylketon ist eine farblose, bei 220° C. constant siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform u. s. w.; es besitzt einen aromatischen, entfernt an Nitrobenzol erinnernden Geruch. Bei der Oxydation mit der genügenden Menge Permanganat geht es auch in der Kälte leicht und vollständig in Terephtalsäure über.

Aus 0.761 g Keton wurden 0.911 g reine Terephtalsäure erhalten, während die theoretische Ausbeute 0.943 g verlangt.

Die Darstellung der *p*-Tolyl-α-ketonsäure aus dem Keton durch Oxydation gelingt auf keine Weise, vielmehr geht die Oxydation unter allen Umständen unter Abspaltung von Kohlensäure weiter.

Dagegen erfolgen Condensationen zu krystallisirenden Producten äusserst leicht und glatt sowohl durch Salzsäure, wie durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen, sowie der Reductionsproducte des *p*-Tolylmethylketons sind wir soeben beschäftigt.

Soweit sich aus den im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen überhaupt allgemeine Schlüsse ziehen lassen, scheinen mir dieselben zunächst zweierlei Art zu sein: Einmal nämlich scheint der Acetylrest — und dem analog wohl überhaupt Säurereste — beim Eintritt in conjugirte Kohlenwasserstoffe sich wenn möglich die Parastellung zu einer Seitenkette, und in zweiter Linie die Orthostellung zu der kürzesten Seitenkette des Benzols zu wählen. Und andererseits ergeben sich nur diejenigen aromatischen

Methylketone als direct zu α-Ketonsäuren oxydirbar, in denen eine Seitenkette zur Ketonbindung in Orthostellung sich befindet. Natürlich bedarf es noch ausgedehnter Belege, um diese Schlussfolgerungen als allgemein zulässig zu rechtfertigen, und in diesem Sinne habe ich eine Reihe weiterer Untersuchungen in den verschiedensten Richtungen in Angriff genommen.

Freiburg i./Br., Februar 1886.

---

56. E. Wroblewsky: Erwiderung auf O. Jacobsen's Notiz »Zur Geschichte der Orthoxylidine«.

(Eingegangen am 9. Februar.)

In No. 17 dieser Berichte v. J. findet sich eine Notiz von O. Jacobsen, »Zur Geschichte der Orthoxylidine« betitelt, worin der Verfasser meine Ansicht zu widerlegen sucht, dass das benachbarte Xylidin aus dem Gemisch der Xylidine, wie sie durch Reduction des nitrirten und nach Fittig gereinigten Xylols erhalten werden, mittelst der Acetylderivate dargestellt werden könne.

Aus dieser Abhandlung ist es nicht schwer, zu ersehen, dass Jacobsen seine Hauptbeweisgründe aufstellt, ohne die Einzelheiten meiner Arbeit »Ueber die isomeren Xylidine« (Ann. Chem. Pharm. 207, 91) zu berücksichtigen. So hat Verfasser übersehen, dass von mir nur die erste, beim Erhitzen des Xylidins mit Essigsäure erhaltene Portion, in welcher ich das Hofmann'sche Acetxylid erkannte, die zweite, niedrig schmelzende Portion aber nicht untersucht wurde. Diese letztere enthielt denn auch aller Wahrscheinlichkeit nach unter Anderem das Acetylderivat des Xylidins 1. 2. 4.

Dieser Umstand gerade scheint Jacobsen entgangen zu sein; darum musste ihm auch selbstredend meine Ansicht irrthümlich erscheinen. Ferner hat Jacobsen ausser Acht gelassen, dass ich das Procentverhältniss des bei 215° siedenden Xylidins, das aus dem mit Essigsäure nicht in Verbindung getretenen Rohproduct durch fractionirte Destillation abgeschieden worden war, nicht angegeben habe. Dieses führt ihn wiederum zu dem Schluss, dass die Nitrirung des Orthoxylols mit Salpetersäure, deren Resultate von Nölting und Forel mitgetheilt worden, zur Aufklärung des von mir Beobachteten nicht genüge. In Wirklichkeit verhält sich die Sache umgekehrt, um so mehr,

als die Ausbeute an festem und flüssigem Nitroxylol nach Nölting und Forel abhängig ist von der Concentration der Säure und der Reactionstemperatur. Bei mir konnten gerade die Bedingungen sich am günstigsten für die Bildung der flüssigen Verbindung gestaltet haben.

Die genannten Forscher haben ferner auf die Analogie der Einwirkung der Salpetersäure auf Toluol und Orthoxylol hingewiesen. Alles dieses führt zu dem Schluss, dass das flüssige Nitroxylol beim Nitriren sich nicht in so ganz unerheblichen Mengen bildet, wie Jacobsen es annimmt, nur darum, weil es sonst unerklärlich wäre, wie ich einen so wichtigen Umstand in meiner Arbeit unerwähnt lassen konnte.

Indem ich mich auf diese sachliche Erwiderung beschränke, erwähne ich nur noch, dass das von mir beschriebene Xylidin in seinen Eigenschaften viel mehr dem benachbarten Xylidin Töhl's ähnlich ist, als dem Xylidin aus Paraxylol, dessen Aehnlichkeit mit meinem Producte Jacobsen constatirt haben will (diese Berichte XVII, 161).

Petersburg, im Januar.

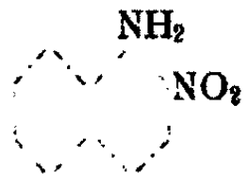
---

57. Eug. Lellmann und A. Remy: Ueber β-Nitronaphtalin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen von Eug. Lellmann.]

(Eingegangen am 8. Februar 1886; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Substanz, welche der Eine von uns unlängst als γ-Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 144° beschrieb,[1]) besitzt nach neueren Untersuchungen die Constitution eines Orthonitro-α-naphtylamins:



wie sich aus einem demnächst folgenden ausführlichen Bericht über unsere Versuche ergeben wird. In dieser Verbindung musste demnach ein passendes Ausgangsmaterial für die schon von mehreren Chemikern vergeblich versuchte Darstellung des β-Nitronaphtalins vorliegen, eine Vermuthung, welche durch das Experiment ihre Bestätigung fand.

[1]) Lellmann, diese Berichte XVII, 109.

Das fragliche Nitronaphtylamin wurde zum Zweck der Diazotirung in so viel warmem Alkohol gelöst, dass beim Erkalten keine Abscheidung erfolgte, die Flüssigkeit mit ungefähr dem gleichen Volumen englischer Schwefelsäure langsam versetzt und unter guter Abkühlung ein grosser Ueberschuss von Aethylnitrit hinzugegeben. So lange das Eiswasser nicht entfernt wurde, trat, von einem Hellwerden der Flüssigkeit abgesehen, keine Veränderung ein, sobald die Lösung indessen Zimmertemperatur angenommen hatte, entwich Stickstoff unter stürmischem Aufbrausen. Die Reaction wurde durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt, sodann das β-Nitronaphtalin durch Wasserzusatz in gelblichen Flocken gefällt und durch Krystallisation aus schwach verdünntem Alkohol gereinigt. Die neue Substanz bildet kleine, gelbe Nadeln, die im compacteren Zustande häufig gelbbraun erscheinen. Der Schmelzpunkt wurde bei 79° beobachtet und damit die Angabe, dass die β-Derivate des Naphtalins in der Regel einen höheren Schmelzpunkt als die isomeren α-Verbindungen zeigen, auf's Neue bestätigt. Die Analyse des Nitronaphtalins ergab nachstehendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	69.34	69.41 pCt.
H_7	4.05	4.71 »
N	8.11	8.21 »
O_2	18.49	— »

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform und bildet mit Alkohol leicht übersättigte Lösungen, sie ist flüchtig mit Wasserdämpfen und riecht angenehm zimmtartig.

Zur Bestätigung der Constitution haben wir nicht verfehlt, das Nitronaphtalin der Amidirung zu unterwerfen. Zinnchlorür und Salzsäure erwiesen sich als durchaus ungeeignete Agentien, da dieselben ein Basengemisch entstehen liessen, aus dem keine einheitliche Verbindung isolirt werden konnte; offenbar bilden sich in diesem Falle, ebenso wie beim α-Nitronaphtalin beobachtet wurde, gechlorte Naphtylamine. Sehr glatt gelang die Reduction mit granulirtem Zink und Eisessig, der mit soviel Wasser versetzt wurde, dass das Nitronaphtalin noch eben in Lösung blieb. Man erhitzte die Flüssigkeit bis Entfärbung eingetreten war, übersättigte hierauf mit Natronlauge und destillirte im Dampfstrome die Amidobase ab; letztere wurde in den dem β-Naphtylamin charakteristischen silberglänzenden Blättchen gewonnen, die glatt bei 112° schmolzen und auch durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und Chromsäure keinen Zweifel über die Identität mit β-Naphtylamin aufkommen liessen.

Tübingen, im Februar 1886.

58. Fr. Iwig und O. Hecht: Ueber die Producte der trockenen Destillation einiger fettsauren Silbersalze.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Während die Producte, welche bei der trockenen Destillation fettsaurer Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle entstehen, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen sind, finden sich in der Literatur nur sehr spärliche Angaben über die Zersetzungsproducte der fettsauren Salze schwerer Metalle. Bei den organischen Salzen der minder positiven Metalle muss aber der Verlauf der Zersetzung nothwendiger Weise ein anderer sein, als bei denjenigen der stark positiven Metalle, weil jene weder als Carbonate, noch als Oxyde, sondern in metallischem Zustande zurückbleiben. Um die vorhandene Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen, haben wir zunächst zwei fettsaure Silbersalze der trockenen Destillation unterworfen, nämlich essigsaures und normalbuttersaures Silber, und die dabei auftretenden Producte untersucht.

1. Essigsaures Silber[1]).

Die einzige uns bekannte frühere Untersuchung über die trockene Destillation des Silberacetats rührt schon aus dem Jahre 1809 her. In einer Abhandlung von Chenevix, Gilbert's Ann. 32, 179 findet sich die Angabe, dass bei der Zersetzung des essigsauren Silbers in der Hitze reine, acetonfreie Essigsäure überdestillire, ausserdem Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff entweiche und eine Mischung von 95 pCt. Silber mit 5 pCt. Kohle zurückbleibe. Da über die Natur des erhaltenen Kohlenwasserstoffs nähere Angaben fehlen, so konnte man vermuthen, dass die Reaction möglicher Weise nach folgender Gleichung verlaufe:

$$4\,CH_3\text{---}CO_2Ag = 2\,CH_3\text{---}CO_2H + C_2H_4 + 2\,CO_2 + 4\,Ag.$$

Bei einem Vorversuch wurde zum Zweck der Temperaturbestimmung die Destillation aus einer im Paraffinbade stehenden Retorte ausgeführt. Die ersten Tröpfchen des Destillats zeigten sich bei 210° (Therm. im Bade); bei 240° war die Zersetzung in vollem Gange; da aber zur Vollendung derselben eine weitere Temperatursteigerung nöthig war, so wurden die späteren Destillationen im Sandbad vorgenommen.

Das in einer abgekühlten Retorte aufgefangene Destillat bestand aus reiner Essigsäure, welche in der Kälte erstarrte und bei 10° schmolz. Von der Abwesenheit anderer Säuren überzeugten wir uns durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber und Analyse der

[1]) Inauguraldissertation von Fr. Iwig, Würzburg 1884.

so erhaltenen Silbersalze. Die einzelnen Fractionen hatten folgenden Silbergehalt: 1) 64.3 pCt., 2) 64.3 pCt., 4) 64.4 pCt., 5) 64.4 pCt. (berechnet für Silberacetat 64.6 pCt.). Zur Prüfung auf anderweitige Beimengungen wurde ein Theil der erhaltenen Essigsäure im Wasserbad erwärmt; es destillirte nichts über. Als nach dem Neutralisiren mit Sodalösung ein Theil der Flüssigkeit über freiem Feuer abdestillirt wurde, erwies sich das Destillat als reines Wasser; durch Potasche konnte daraus keine organische Substanz abgeschieden werden.

Der Rückstand in der Retorte bestand aus einem Gemenge von Silber und Kohle; beim Schütteln mit Aether gab er an diesen nichts ab. Der Kohlenstoffgehalt des Rückstandes wurde im Mittel aus mehreren, bei verschiedenen Zersetzungen gemachten Bestimmungen zu 3.2 pCt. gefunden; nach der unten folgenden Zersetzungsgleichung berechnen sich 2.7 pCt.

Was nun die bei der trockenen Destillation entweichenden Gase anbelangt, so konnte durch vorgelegtes Barytwasser leicht Kohlensäure darin nachgewiesen werden. Dagegen gelang es uns weder durch Brom, noch durch rauchende Schwefelsäure das vermuthete Aethylen zur Absorption zu bringen. Ebenso wenig waren wir im Stande, das von Kohlensäure vorher befreite Gas zu entzünden. Um die hierdurch wahrscheinlich gewordene Ansicht, dass bei der Zersetzung des Silberacetats in der Hitze überhaupt kein brennbares Gas entstehe, völlig sicher zu stellen, leiteten wir die bei der trockenen Destillation von 13 g essigsaurem Silber entwickelten Gase nach der Absorption der Kohlensäure durch Natronkalk in eine mit glühendem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre. Nach beendigter Zersetzung wurde noch trockene, kohlensäurefreie Luft durch den Apparat geleitet. Die mit der Verbrennungsröhre verbundenen Absorptionsapparate zeigten nur eine geringfügige Zunahme, entsprechend 0.0074 g Kohlenstoff und 0.0012 g Wasserstoff. Das Atomverhältniss zwischen beiden stimmt zwar mit der Formel des Aethylens, aber natürlich ebenso gut mit derjenigen der Essigsäure überein, und da der auf diese Weise gefundene Kohlenstoff nur 0.4 pCt. des Gesammtkohlenstoffs ausmacht, so darf man wohl annehmen, dass die kleinen Mengen von Kohlensäure und Wasser durch Verbrennung von Essigsäuredämpfen entstanden sind, welche der Absorption in den Natronkalkröhren entgangen waren.

Da Silber, Kohlenstoff, Essigsäure und Kohlensäure sonach die einzigen nachweisbaren Zersetzungsproducte des Silberacetates sind, so muss die Zersetzung wenigstens der Hauptsache nach folgender Gleichung entsprechend verlaufen:

$$4\,CH_3 - CO_2Ag = 3\,CH_3 - CO_2H + CO_2 + C + 4\,Ag.$$

Die ausgeführten quantitativen Versuche führten in der That zu Resultaten, welche mit der Gleichung befriedigend übereinstimmen.

Bei diesen Versuchen war die Retorte zunächst mit einer gekühlten Vorlage verbunden; dann folgten 2 U-Röhren mit benetztem Bimsstein zur Absorption der Essigsäuredämpfe, hierauf ein Trockenrohr und endlich die Natronkalkröhren zur Bestimmung der Kohlensäure. Nachdem die Zersetzung beendigt war, wurden die mit feuchtem Bimsstein gefüllten Röhren schwach erwärmt, um die von Wasser absorbirte Kohlensäure auszutreiben, und zugleich kohlensäurefreie Luft durch den Apparat geleitet. Die Essigsäure wurde durch Titriren, die Kohle durch Glühen einer gewogenen Probe des Rückstandes bestimmt und dann auf die theoretische Silbermenge berechnet, da der Rüchstand sich nicht vollständig aus der Retorte entfernen liess. Folgendes sind die Resultate eines quantitativen Versuches, bei welchem der Rückstand 2.36 pCt. Kohle enthielt:

Angewandt 8.2110 g Silberacetat.

Gefunden:	Auf 4 Mol. Silberacetat	
	gefunden:	nach der Gleichung:
Silber (berechnet) . . 5.3049 g	—	4 At.
Essigsäure . . . . . 2.0940 g	2.84 Mol.	3 Mol.
Kohlensäure . . . . . 0.5631 g	1.04 Mol.	1 Mol.
Kohlenstoff . . . . . 0.1284 g	0.87 At.	1 At.
Summe . . . . . 8.0904 g	—	—
Verlust . . . . . 0.1206 g	—	—
8.2110 g	—	—

Genauere Resultate konnten bei dem ziemlich stürmischen und nur schwer zu regelnden Verlauf der Zersetzung nicht erzielt werden.

2. Buttersaures Silber.

Das zu den Versuchen benutzte buttersaure Silber wurde aus chemisch reinem normalbuttersaurem Calcium mit salpetersaurem Silber dargestellt; es enthielt 55.4 pCt. Silber (ber. 55.4 pCt.). Die Zersetzung desselben bei der trockenen Destillation verläuft weniger glatt als die des Acetates. Während das letztere sich ohne vorherige Schmelzung zersetzt und das Metall in moosartigem, fein vertheiltem Zustand zurücklässt, so dass die Zersetzung verhältnissmässig leicht zu Ende geführt werden kann, schmilzt dagegen das buttersaure Silber in der Hitze. Die geschmolzene Masse schliesst den Kohlenrückstand und unzersetztes Salz ein, wesshalb das Ende der Zersetzung schwerer zu erkennen ist. Auch besteht der neben Silber bleibende Rückstand

nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern scheint kleine Mengen von theerigen Bestandtheilen zu enthalten, welche ihm durch Aether entzogen werden konnten, zur näheren Untersuchung jedoch nicht ausreichten.

Als flüchtige Producte der trockenen Destillation konnten nur Kohlensäure und Normalbuttersäure mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Ein von Brom absorbirbares Gas bildete sich auch in diesem Fall nicht. Man kann daraus schliessen, dass die Zersetzung der Hauptsache nach folgender Gleichung entspricht:

$$8\,C_4H_7O_2Ag = 7\,C_4H_8O_2 + CO_2 + 3\,C + 8\,Ag.$$

Indessen ist die Reaction nicht ganz einheitlich, was nicht nur aus der oben erwähnten Beschaffenheit des Rückstandes, sondern auch daraus folgt, dass die überdestillirte Buttersäure nicht ganz rein war und bei den quantitativen Versuchen meistens ein nicht unbeträchtlicher Ueberschuss an Kohlensäure gefunden wurde. So wurden z. B. aus 20 g Silberbutyrat 7.8 g (berechnet 7.9 g) Buttersäure gewonnen; diese ging bei der fractionirten Destillation grösstentheils von 162 bis 164° über; dann aber blieb noch eine kleine Menge höher siedende braune Flüssigkeit zurück, welche nicht näher untersucht werden konnte. Ein Theil des Destillates wurde fractionirt mit kohlensaurem Silber gesättigt. Das erste Silbersalz enthielt 55.5, das dritte 55.6 pCt. Silber (ber. für Butyrat 55.4 pCt.). Aus einem anderen Theil der Buttersäure wurde das Calciumsalz bereitet und durch dessen bekannte Eigenschaften bestätigt, dass in der That normale Buttersäure vorlag. Der Glühverlust des Rückstandes betrug bei diesem Versuch 4.1 pCt., während sich aus der Gleichung 4.0 pCt. Kohlenstoffgehalt desselben berechnen. Auch bei den übrigen Versuchen war die Menge der überdestillirten rohen Buttersäure von der aus der Gleichung berechneten nur wenig verschieden; grössere Schwankungen zeigten sich bezüglich der Kohlensäure und des verbrennlichen Theils des Rückstandes. Nachstehend folgen die Ergebnisse eines Versuches, bei welchem der Rückstand 2.87 pCt. Verbrennliches enthielt.

Angewandt 15 g Silberbutyrat.

	Gefunden:	Nach der Gleichung berechnet:
Silber (berechnet)	8.307 g	8.307 g
Buttersäure	5.6 g	5.925 g
Kohlensäure	0.727 g	0.422 g
Kohlenstoff	0.245 g	0.346 g
Summe	14.879 g	15.000 g
Verlust	0.121 g	—

Die Zersetzung des Silberbutyrates verläuft also der Hauptsache nach derjenigen des Acetates analog. Beide Reactionen können durch die allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:

$$2n C_n H_{2n-1} O_2 Ag = (2n-1) C_n H_{2n} O_2 + C O_2 + (n-1) C + 2n Ag;$$

d. h. der durch vollständige Zersetzung eines Moleküles Silbersalz in Silber, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenstoff verfügbar werdende Wasserstoff dient zur Bildung von (2n—1) Carboxylradicalen, beziehungsweise ebensoviel Molekülen freier Fettsäure. Die grosse Beständigkeit der Säurereste $C_n H_{2n-1} O_2$ und ihre bedeutende Affinität zu Wasserstoff kommen bei diesen Reactionen in bemerkenswerther Weise zur Geltung.

Würzburg, Februar 1886.

---

59. Harold H. Fries: Beitrag zur Kentniss der Cyanurderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCXX.]

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Cyanurchlorid hat bekanntlich Liebig[1]) schon vor vielen Jahren eine chlorhaltige Verbindung, das Chlorcyanamid dargestellt, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_3 H_4 N_5 Cl$ ausgedrückt wird. Die entsprechende Anilinverbindung wurde bald darauf von Laurent[2]) entdeckt, und in neuerer Zeit sind von verschiedenen Chemikern, namentlich von Claësson[3]) und A. W. Hofmann[4]) analoge chlorhaltige Körper unter Anwendung anderer Amine erhalten worden.

Da nun bei der erschöpfenden Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Cyanurchlorid Melamin und normale, alkylirte Melamine gebildet werden, so ist es klar, dass die chlorhaltigen Derivate als Zwischenproducte aufgefasst werden müssen, wie es auch von den genannten Chemikern geschehen ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. X, 45.

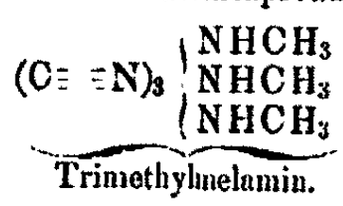
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [3], XXII, 97.

[3]) Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl., Bd. 10, No. 6; diese Berichte XVIII, Ref. 497, 498.

[4]) Diese Berichte XVIII, 2755.

Bei der Reaction zwischen Chlorcyan und z. B. Methylamin würden also folgende Körper zu erwarten sein:





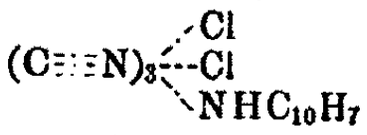
Alle diese Körper sind bekannt mit Ausnahme des ersten Zwischenproductes, in welchem noch 2 Atome Chlor enthalten sind.

Solche 2 Atome Chlor enthaltende Zwischenproducte sind überhaupt bis jetzt nicht beobachtet worden, weder bei Einwirkung von Ammoniak noch von Aminen auf das Cyanurchlorid.

Ich bin nun bei dem Studium der Einwirkung des α-Naphtylamins auf Cyanurchlorid auf ein derartiges Zwischenproduct gestossen, welches ich im Folgenden zusammen mit den beiden anderen von der Theorie angedeuteten Verbindungen beschreiben will; indem ich die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheile, behalte ich mir analoge Versuche mit dem β-Naphtylamin vor.

Einfach-α-naphtylamidirtes Cyanurchlorid.

1 Molekül Cyanurchlorid und 2 Moleküle α-Naphtylamin werden in absolut-ätherischer Lösung miteinander rasch gemischt.

Die von dem ausgefallenen Naphtylaminchlorhydrat abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine weisse Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol farblose, bei 149° schmelzende Nadeln darstellt, deren Analyse Werthe ergeben, welche der Formel  $= C_{13}H_5N_4Cl_2$ entsprechen.

	Theorie		Versuch				
C_{18}	156	53.61	53.47	—	—	—	pCt.
H_8	8	2.75	3.01	—	—	—	»
N_4	56	19.24	—	19.05	18.94	—	»
Cl_2	71	24.40	—	—	—	24.44	»
	291	100.00					

Zweifach-α-naphtylamidirtes Cyanurchlorid.

Wenn man 1 Molekül Cyanurchlorid in absolutem Aether gelöst, langsam in eine eben solche Lösung von 4 Molekülen α-Naphtylamin tröpfeln lässt, so fällt Naphtylaminchlorhydrat aus, und es verbleibt in

der Lösung der Körper, welcher nur noch 1 Atom Chlor enthält. Derselbe bleibt nach dem Abdampfen des Aethers zurück und wird durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, vom Schmp. 215° gewonnen. Die Analyse bestätigt unzweifelhaft die oben angenommene Formel

$$(C\equiv N)_3(NHC_{10}H_7)_2Cl = C_{23}H_{16}N_5Cl.$$

	Theorie		Versuch			
C_{23}	276	69.43	69.32	—	—	pCt.
H_{16}	16	4.02	4.25	—	—	»
N_5	70	17.60	—	17.51	—	»
Cl	35.5	8.95	—	—	9.21	»
	397.5	100.00				

Die Trennung eines Gemisches der beiden beschriebenen Körper lässt sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol bewerkstelligen, welcher den chlorreicheren bedeutend leichter löst.

α-Trinaphtylmelamin.

Aus den beiden vorhergenannten Substanzen kann man dasselbe chlorfreie Product, Trinaphtylmelamin erhalten, wenn man sie mit 4 resp. 2 Molekülen α-Naphtylamin einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt.

Das Melamin wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und stellt aus Chloroform umkrystallisirt Nadeln dar, welche bei 223° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$$(C\equiv N)_3(NHC_{10}H_7)_3 = C_{33}H_{24}N_6.$$

	Theorie		Versuch			
C_{33}	396	78.57	78.33	—	—	pCt.
H_{24}	24	4.76	4.90	—	—	»
N_6	84	16.67	—	16.67	16.85	»
	504	100.00				

Das α-Naphtylamin liefert also bei seiner Einwirkung auf das Cyanurchlorid sämmtliche von der Theorie angezeigten Verbindungen. Es lässt sich kaum bezweifeln, dass man auch in der Ammoniakreihe und mit den übrigen Aminen die Zwischenproducte mit 2 Atome Chlor wird darstellen können, wenn man die beiden in Wechselwirkung tretenden Verbindungen unter geeigneten Bedingungen aufeinander wirken lässt.

60. Oskar Widman: Ueber die Propylgruppe des Thymols.

[Der Akad. der Wissensch. zu Stockholm mitgetheilt am 13. Februar 1884.]
(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren[1]) habe ich über eine Synthese von Thymol aus Cuminol berichtet. Das *m*-Nitrocuminol wurde durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Nitrocymylenchlorid und dieses durch Reduction mit Zink und Salzsäure in Cymidin übergeführt. Das Cymidin ergab dann nach Diazotirung und folgender Zersetzung mit kochendem Wasser Thymol. Diese Bildung von Thymol aus Cuminol — die durch stets glatte Reactionen bei Temperaturgraden, welche nie 100° C. überschreiten, verläuft — scheint es sehr wahrscheinlich zu machen, dass die Propylgruppe dieselbe ist in Thymol und Cuminol. Eine Stütze dieser Ansicht könnte man auch darin sehen, dass die Nitrocuminsäure nach Lippmann und Lange[2]) eine Oxycuminsäure giebt, welche identisch ist mit der Thymooxycuminsäure, die Barth[3]) durch Schmelzen des Thymols mit Kaliumhydrat erhielt. Da nun R. Meyer und E. Müller[4]) unwidersprechlich dargelegt haben, dass die Cuminsäure resp. Cuminol Isopropyl enthält, sollte somit das Thymol auch ein Isopropylderivat sein.

Nun hat indessen Fittica[5]) durch Destillation des Thymols mit Phosphorpentasulfid gewöhnliches Cymol, d. h. ein normales Propylderivat dargestellt. Hier muss somit bei einer von den beiden Reactionen — da Thymol in Cymol oder Nitrocuminol in Thymol übergeht — eine molekulare Umlagerung von Isopropyl in normales Propyl im Spiele sein, von welcher die Constitution des Thymols abhängt. Um diese Frage aufzuklären, habe ich die folgende Untersuchung unternommen.

Thymol wurde, wie erwähnt, zunächst durch Zersetzen des Diazocymols mit kochendem Wasser erhalten. Wenn es gelingen würde, dieselbe Verbindung statt dessen mit kochendem Alkohol zu zersetzen, wäre es zu erwarten, dass man ein Cymol bekommen würde, welches aber ganz gewiss dieselbe Propylgruppe wie das Thymol enthalten müsste. Das Cymol könnte man dann in die Sulfonsäure überführen und ihr Baryumsalz darstellen. Da, wie Jacobsen dargelegt hat, das Baryumsalz der Cymolsulfonsäure in Blättern mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt, dasjenige der Isocymolsulfonsäure aber in Nadeln

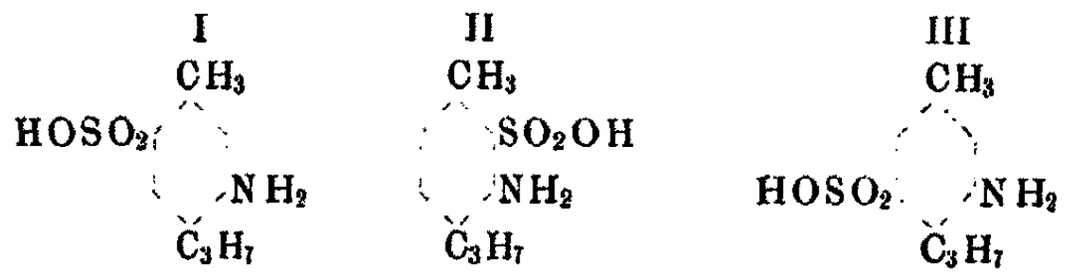
---

[1]) Diese Berichte XV, 166.
[2]) Diese Berichte XIII, 1663.
[3]) Diese Berichte XI, 1571.
[4]) Diese Berichte XV, 496, 698 und 1903.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 172, 305

mit einem Moleküle, wäre es somit leicht zu erkennen, ob das erhaltene Cymol und folglich auch das Thymol ein normales Propyl- oder ein Isopropylderivat wäre.

Nun hat es sich indessen unmöglich gezeigt, ein Diazocymol auf diese Weise darzustellen. Ich habe die Versuchsbedingungen in mannichfacher Weise variirt, die salpetrige Säure in wässriger und alkoholischer Lösung, in Ueberschuss und in berechneter Menge auf das Cymidinsulfat einwirken lassen, stets aber mit negativem Resultate. Es wurde immer ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz gebildet, das kein Cymol gab.

Indessen könnte man zunächst das Cymidin in eine Cymidinsulfonsäure überführen und dann daraus hoffentlich mit besserem Erfolg die Amidogruppe eliminiren. In solchem Falle würde man direct zu der Cymolsulfonsäure gelangen. Zur Entscheidung der Frage wäre es indessen nöthig, dass die Sulfonsäuregruppe dabei die Metastellung zu der Propylgruppe einnähme. Aus dem fraglichen Cymidin können drei Sulfonsäuren entstehen:



Von diesen giebt sowohl I als II die gesuchte, III aber eine isomere Cymolsulfonsäure. Nun hat man bei analogen Verbindungen vielmals beobachtet, dass wenn eine Sulfogruppe in ein aromatisches Amidoderivat eintritt, vorzugsweise ein Paraderivat neben wechselnden Mengen Orthoderivat, nie aber Metaderivat, entsteht. Man hat somit a priori die Bildung der Säure III nicht zu befürchten. Die Versuche haben dies völlig bestätigt. In der That wird nur eine Säure und diese ohne Zweifel nach der Formel I zusammengesetzt gebildet.

Cymidinsulfonsäure: $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C_3}H_7 . \overset{3}{N}H_2 . S\overset{6}{O_2}OH.$

1 Theil getrocknetes Cymidinsulfat wurde mit 2 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 160—165° C. im Schwefelsäurebade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der Lösung nach Verdünnen mit Wasser von Kalilauge nicht gefällt wurde. Die Umwandlung vollzieht sich schnell. Als die stark gefärbte Lösung in viel Wasser gegossen wurde, schied sich die gebildete Säure bei eintretendem Erkalten theils in Nadeln theils in Blättern ab. Das Gemenge wurde dann mit Baryumcarbonat neutralisirt und die von Baryumsulfat abfiltrirte Lösung

zu starker Concentration verdampft. Das Baryumsalz wurde dabei erhalten als ein gelbbrauner Syrup, der zu einem durchsichtigen, gummiartigen, in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslichen Körper erstarrt. Es scheint nicht krystallisiren zu können.

Aus der Lösung des Baryumsalzes wird die Säure von Salzsäure in Blättern gefällt. In der Mutterlauge befindet sich noch eine geringe Menge, die nach Concentriren, jedoch in sehr unreinem Zustande, wiedergewonnen werden kann. Die ausgefällte Säure ist gewöhnlich roth gefärbt, wird aber farblos und ganz rein nach Kochen mit Thierkohle und folgender Krystallisation aus heissem Wasser.

Die Cymidinsulfonsäure krystallisirt beim Verdampfen einer wässerigen Lösung in der Wärme in glänzenden, dicken Prismen, aus einer sich abkühlenden Lösung dagegen in glänzenden, dünnen, dreiseitigen Blättern oft mit einem auf eine Seite gestellten eingehenden Winkel. Die Form dieser Krystalle ist sehr charakteristisch. Wenn Nadeln (oder Prismen) und Blätter mit einander gemengt sind, braucht man nur die Mischung mit Wasser zu erwärmen, um alle Nadeln in Blätter überzuführen. Wahrscheinlich rührt die Verschiedenheit nur von ungleichem Gehalt an Krystallwasser her. Die Säure löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem etwas leichter, ist aber auch darin schwerlöslich. In Alkohol scheint sie selbst in der Wärme beinahe ganz unlöslich zu sein. Sie schmilzt noch nicht bei 260° C. Nach Erhitzen auf 110—115° C. ist sie wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
C	52.28	52.40 pCt.
H	6.92	6.55 »
S	14.36	13.97 »

Diazocymolsulfonsäure. Die Cymidinsulfonsäure wurde in etwas verdünntem Alkohol suspendirt und salpetrige Säure unter Abkühlung und fleissigem Umrühren eingeleitet, bis feine Nadeln unter den Blättern der Amidosulfonsäure aufzutreten begannen. Die Umsetzung fand sehr langsam, aber ohne beträchtliche Färbung, statt. Wenn die Mischung dann an einem kühlen Ort einige Stunden in Ruhe gelassen wurde, gingen die Blätter nach und nach in feine Nadeln über. Wenn unveränderte Cymidinsulfonsäure sich nicht länger wahrnehmen liess, wurde Aether zugefügt so lange noch etwas herausfiel und die Fällung mit Aether auf Saugfiltrum gewaschen.

Die Verbindung stellt einen rein weissen, aus äusserst feinen Nadeln bestehenden Körper dar, der beim Erhitzen schwach verpufft. Sie ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich.

Aethylthymolsulfonsäure. Wird die Diazoverbindung mit absolutem Alkohol erwärmt, so beginnt bald eine lebhafte Gasentwicklung

und die Lösung wird gelbroth gefärbt. Aldehydgeruch lässt sich kaum erkennen. Beim Verdampfen zur Trockne bleibt ein rothes Oel zurück, das nicht erstarrt und in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich ist. Das daraus erhaltene

Baryumäthylthymolsulfonat, $\left[C_{10}H_{12}\begin{matrix}OC_2H_5\\SO_2O\end{matrix}\right]_2Ba + 3H_2O$,

scheidet sich beim Erkalten einer concentrirten, wässrigen Lösung in weissen, undeutlichen, blättrigen Krystallen ab. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leichter löslich. Die Lösung wird nicht von Eisenchlorid gefärbt. Beim Erhitzen auf etwa 160° C. wird das Salz zersetzt, schwarz und klebrig. Das Krystallwasser entweicht bei 100—125°. Sowohl die Eigenschaften als die Analyse zeigt, dass eine Aethylthymolsulfonsäure sich gebildet hat statt der erwarteten Cymolsulfonsäure.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $[C_{12}H_{17}SO_4]_2Ba + 3H_2O$
Ba	19.71	—	19.43 pCt.
H_2O	7.81	7.49	7.66 »

Die Reaction war somit nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_{10}H_{12}\begin{matrix}N=N\\|\\SO_2O\end{matrix} + HOC_2H_5 = C_{10}H_{12}\begin{matrix}OC_2H_5\\|\\SO_2OH\end{matrix} + N_2,$$

— ein Verlauf, der schon früher sowohl bei Diazosulfonsäuren [1]) als auch bei Diazoderivaten der Kohlenwasserstoffe [2]) bisweilen beobachtet worden ist.

Auch auf diese Weise konnte ich somit nicht zu der Cymolsulfonsäure gelangen. Es blieb demnoch eine Möglichkeit übrig, die Diazogruppe zu eliminiren, und zwar durch Darstellung der Bromcymolsulfonsäure und Vertreten des Bromatoms durch Wasserstoff. Dieser Weg führte endlich zum Ziel.

Bromcymolsulfonsäure. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Diazocymolsulfonsäure wurde nach und nach in erwärmte Bromwasserstoffsäure von 1.45 spec. Gew. eingetragen. Die unter lebhafter Gasentwicklung gebildete Säure ist in der Bromwasserstoffsäure selbst bei Wasserbadwärme unlöslich und scheidet sich zufolge dessen, und zwar als ein gelbes Oel aus. Die Mischung wurde dann im Wasserbade zur Trockne abgetrieben. Während des Verdampfens färbte sich das Oel immer mehr braun. Nachdem der Rückstand

[1]) Hayduck, Ann. Chem. Pharm. 172, 215; Zander, 198, 25.

[2]) Haller, diese Berichte XVII, 1887; A. W. Hofmann, XVII, 1917: Wroblewsky, XVII, 2703.

wiederholt nach jedesmaligem Zusatz von Wasser abgedampft worden ist, löst er sich nachher äusserst leicht mit einer intensiven, rothvioletten Farbe auf.

Das Baryumsalz, $2[C_{10}H_{12}Br.SO_2O]_2Ba + 5H_2O$, wurde durch Kochen mit Baryumcarbonat dargestellt. Die färbende Substanz wurde dabei von dem Carbonate aufgenommen, so dass die Lösung des Salzes farblos ist. Das Salz krystallisirt aus einer erkaltenden Lösung in äusserst dünnen Schuppen, die in ca. 100 Theilen Wasser von 17°, in warmem aber viel leichter löslich sind. Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, enthält es auf jedes Atom Baryum $2^1/_2$ Moleküle Wasser, welche bei 100° entweichen.

	Gefunden	Ber. für $2(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Ba + 5H_2O$
Ba	17.59	17.89 pCt.
H_2O	5.85	5.87 »

Cymolsulfonsäure aus der Bromcymolsulfonsäure.

Das Baryumsalz wurde in Wasser gelöst und mit Natriumamalgam in der Wärme behandelt. Nach einer Weile reagirte die Lösung stark auf Brom mit Silbersalz. Nach beendeter Einwirkung wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft, bis der Rückstand nicht länger nach Chlorwasserstoff roch. Dann wurde die Salzmasse mit stärkstem Alkohol ausgekocht und das ungelöste Chlornatrium abfiltrirt. Als dann der Alkohol abgedampft wurde, blieb eine feste, aus dünnen Schuppen bestehende Masse zurück, die nichts anderes war als das Natriumsalz der Cymolsulfonsäure. Die Salzmasse wurde deshalb in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, die Lösung zur Trockne verdampft und die freie Säure mit Alkohol ausgezogen. Nach Wegkochen des Alkohols wurde der Rückstand gelöst und mit Baryumcarbonat gekocht. Die abfiltrirte Lösung ergab dann nach Concentriren beim Erkalten glänzende Blätter von dem Aussehen und der Zusammensetzung des normalen Baryumcymolsulfonats. Im Exsiccator getrocknet enthält das Salz 3 Moleküle Krystallwasser, die bei 160° entweichen. Zum Vergleich habe ich gewöhnliches Cymol nach der Vorschrift Jacobsen's sulfonirt und das Baryumsalz der Sulfonsäure dargestellt. Das so erhaltene Präparat unterscheidet sich in keiner Beziehung von dem aus Cymidin hergestellten.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$
H_2O	8.60	8.75 pCt.
		für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$
Ba	24.60	24.33 pCt.

Es ist somit sicher ermittelt worden, dass eine molekulare Umlagerung von Isopropyl zu normalem Propyl während des successiven Ueberganges von Nitrocuminol in die Cymolsulfonsäure stattfindet, es sei nun, dass man das Zwischenproduct, Cymidin, direct in die Cymolsulfonsäure überführt oder dass man daraus zunächst Thymol darstellt und dann dieses mit Phosphorpentasulfid in Cymol resp. Cymolsulfonsäure umwandelt. Dies macht es nun gleich sehr wahrscheinlich, dass die Umlagerung schon bei der Bildung des Cymidins eingetreten ist; in dem Falle ist sie ja nur von einer, sonst aber von zwei verschiedenen Reactionen bewirkt. Das Cymidin wurde aus dem Nitrocymylenchlorid, $C_3\overset{1}{H}_7 . C_6H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{C}HCl_2$, durch langwieriges Kochen mit Zink und Salzsäure hergestellt. Dass eine solche Reaction eine Umlagerung von Isopropyl in normales Propyl bewirken kann, geht aus der Beobachtung von Paternò und Spica hervor, dass Cumylchlorid, $(CH_3)_2CH . C_6H_4 . CH_2Cl$, mit Zink und Salzsäure gekocht, normales Cymol ergiebt. Von den folgenden, bei dem Ueberführen des Cymidins in Cymolsulfonsäure benutzten Reactionen, Sulfoniren des Cymols, Diazotirung der Cymidinsulfonsäure, Zersetzen der Diazoverbindung mit Bromwasserstoff, Reduciren der Bromcymolsulfonsäure mit Natriumamalgam, wäre nur möglicher Weise die letzte im Stande, eine Umlagerung zu veranlassen. Ungereimt dürfte es jedoch sein anzunehmen, dass die Isopropylgruppe während eines Reductionsprocesses, der nicht nur eine Nitrogruppe reducirt, sondern auch zwei Chloratome eliminirt, unberührt gelassen, von einem milderen Reductionsmittel aber und während einer Reaction, die nur ein Bromatom eliminirt, umgewandelt würde. Aus einer solchen Annahme würde ausserdem folgen, dass eine Umlagerung von Isopropyl zu Propyl auch beim Erhitzen des Thymols mit Phosphorpentasulfid anzunehmen wäre. Eine solche ist jedoch bei ähnlichen Reactionen noch niemals beobachtet worden.

Das in der beschriebenen Weise erhaltene Cymidin muss somit als ein normales Propylderivat aufgefasst werden, und daraus folgt, dass auch Thymol normales Propyl erhält.

61. Oskar Widman: Ueber die Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen.

[Der Akademie d. Wissenschaften zu Stockholm mitgetheilt am 13. Febr. 1884.]
(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da man nunmehr hat constatiren können, dass eine Reihe Atomverschiebungen innerhalb der Propylgruppe nicht nur stattfinden, sondern auch in welcher Richtung und wann sie vor sich gehen, möchte ich mir erlauben, eine übersichtliche Zusammenstellung aller bisher gekannten Fälle von solchen Umlagerungen, insofern sie zu den Cymol- und Cuminreihen gehören, zu geben, um dann einige Erwägungen anzuknüpfen.

Isopropyl lagert sich in folgenden Fällen zu normalem Propyl um:

1. Der Cuminalkohol geht beim Kochen mit Zinkstaub in gewöhnliches Cymol über.[1])

2. Das Cumylchlorid ergiebt beim Kochen mit Zink und Salzsäure gewöhnliches Cymol.[2])

3. Das Nitrocymylenchlorid geht beim Kochen mit Zink und Salzsäure in normales Cymidin über.[3])

Normales Propyl lagert sich in folgenden Fällen zu Isopropyl um:

1. Gewöhnliches, normales Cymol wird beim Durchgang durch den thierischen Organismus zu Cuminsäure oxydirt.[4])

2. Das Cymol wird durch Schütteln mit Natronlauge und Luft in Cuminsäure übergeführt.[5])

3. Normale Cymolsulfonsäure ergiebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Oxyisopropylsulfobenzoësäure.[6])

[1]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. Bd. 192, 225: Jacobsen, diese Berichte XII, 434.

[2]) Paternò und Spica, Jahresbericht 1879, 369.

[3]) Widman, diese Berichte XV, 166 und vorstehende Mittheilung.

[4]) Nencki & Ziegler, diese Berichte V, 749; Jacobsen, l. c. XII, 512; von Gerichten, l. c. XI, 369.

[5]) Nencki, l. c. XIV, 1144; Journ. f. pr. Chemie N. F. Bd. 23, 96.

[6]) R. Meyer und Boner, diese Berichte XIV, 1136. 2391; Ann. Chem. Pharm. Bd. 220, 6.

4. Das Cymol geht, wie A. Bladin und ich gemeinschaftlich gefunden haben, beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung in Oxyisopropylbenzoësäure über.

5. Thymol, wie ich in vorstehender Mittheilung dargethan habe, ein normales Propylderivat, wird beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in dieselbe Oxycuminsäure übergeführt [1]), welche Lippmann und Lange aus der Metaamidocuminsäure mit salpetriger Säure dargestellt haben. Diese Amidocuminsäure wird durch die Reduction der Metanitrocuminsäure mit Schwefelammonium[2]) oder Ferrohydrat[3]) gebildet und ist daher ein Isopropylderivat.

6. Carvacrol, welches normales Propyl enthält, weil es bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid gewöhnliches Cymol giebt[4]), geht nach Jacobsen[5]) beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in eine Oxycuminsäure über, welche bei 93° schmilzt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und sich aus einer Wasserlösung in flachen Nadeln oder kurzen Blättchen abscheidet, die auf Fliesspapier zu einer seideglänzenden Decke zusammentrocknen. Diese Säure ist ohne jeden Zweifel mit der Orthooxycuminsäure, $(\overset{4}{C}H_3)_2CH.C_6H_3.\overset{2}{O}H.\overset{1}{C}OOH$, identisch, welche ich durch Kochen einer angesäuerten, wässerigen Mischung von dem Natriumsalze der Orthoamidocuminsäure[6]) und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit hergestellt habe. Das Reactionsproduct unterwarf ich der Destillation mit Wasserdämpfen und erhielt dabei eine bei 93—94° schmelzende Säure mit den oben citirten Eigenschaften.

Da sowohl im römischen Kümmelöl, durch Destillation der Samen von Cuminum Cyminum bereitet, als im flüchtigen Oele des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) Cymol und Cuminol neben einander vorkommen, dürfte es auch im höchsten Grade wahrscheinlich sein, dass das eine aus dem anderen sich erzeugt hat und dass somit auch die Lebensprocesse der Pflanze im Stande sind, eine Umlagerung der Propylgruppe zu bewirken, es sei nun, dass Cymol aus Cuminol oder dass Cuminol aus Cymol entstanden ist. Da nun Cymol viel öfter in den Pflanzen vorkommt als das Cuminol und dieses nie gefunden worden ist, ohne von jenem begleitet zu sein, scheint die Annahme

[1]) Barth, diese Berichte XI, 1571.

[2]) Diese Berichte XIII, 1663.

[3]) Diese Berichte XVI, 2579.

[4]) Diese Berichte VI, 936.

[5]) Diese Berichte XI, 1061.

[6]) Siehe eine folgende Mittheilung: Ueber die Oxydationsproducte der Orthonitrocumenylacrylsäure und daraus erhaltene Verbindungen.

in der That die wahrscheinlichste zu sein, dass Cuminol sich aus Cymol durch Oxydation gebildet hat.

Aus den vorliegenden Thatsachen geht hervor, dass sobald die in Parastellung zu der Propylgruppe vorhandene Seitenkette in Methyl übergeht, die Isopropylgruppe in normales Propyl umgelagert wird, und sobald dieselbe Seitenkette von Methyl in Carboxyl übergeht, die normale Propylgruppe in Isopropyl verwandelt wird — wie ein Blick auf folgendes Schema erkennen lässt:

1. $(CH_3)_2CH\cdots C_6H_4-CH_2Cl$ giebt $CH_3.CH_2CH_2\cdots C_6H_4\cdots CH_3$
2. $(CH_3)_2CH\cdots C_6H_4\cdots CHO$ giebt $CH_3CH_2CH_2\cdots C_6H_4\cdots CH_3$
3. $(CH_3)_2CH\cdots C_6H_3.NO_2\cdots CHCl_2$ giebt $CH_3CH_2CH_2\cdots C_6H_3.NH_2\cdots CH_3$.

---

1. u. 2. $CH_3CH_2CH_2\cdots C_6H_4\cdots CH_3$ giebt $(CH_3)_2CH\cdots C_6H_4\cdots COOH$
3. $CH_3CH_2CH_2\cdots C_6H_3.SO_3H\cdots CH_3$ giebt $(CH_3)_2CHC_6H_3.SO_3H\cdots COOH$
4. $CH_3CH_2CH_2\cdots C_6H_4\cdots CH_3$ giebt $(CH_3)_2C.OH\cdots C_6H_4\cdots COOH$
5. $CH_3CH_2CH_2\cdots C_6H_3,\overset{3}{O}H\cdots\overset{1}{C}H_3$ giebt $(CH_3)_2CH\cdots C_6H_3.\overset{3}{O}H\cdots\overset{1}{C}OOH$
6. $CH_3CH_2CH_2\cdots C_6H_3.\overset{3}{O}H\cdots\overset{1}{C}H_3$ giebt $(CH_3)_2CH\cdots C_6H_3.\overset{3}{O}H\cdots\overset{1}{C}OOH$.

Diese Verhältnisse legen den Schluss nahe, dass es gerade das Zugegensein der Methylgruppe oder der Carboxylgruppe ist, welches der Anwesenheit des normalen Propyls, resp. Isopropyls, zu Grunde liegt. Die Methylgruppe würde es dann, wenn man so sagen darf, mit einer in Parastellung vorhandenen Propylgruppe und die Carboxylgruppe mit einer in derselben Stellung befindlichen Isopropylgruppe am besten aushalten. Worauf dies beruht, weiss man gegenwärtig nicht. Man könnte sich jedoch die Sache so vorstellen, dass die Gleichgewichtslagen innerhalb der Moleküle auf diese Weise die besten werden und dass die Atome streben, diese Lagen einzunehmen.

Dass die Umlagerungen in der That vom Auftreten des Methyls oder Carboxyls abhängig sind, erhellt aus sehr vielen Erfahrungen, die geraden Wegs zu einer solchen Annahme zwingen.

So fand R. Meyer[1]), dass sowohl die normale Cymol- als die Isocymolsulfonsäure bei der Oxydation in alkalischer Lösung dieselbe Oxyisopropylsulfobenzoësäure ergiebt, dass aber bei genau derselben Behandlung zwar die Isopropylbenzolsulfonsäure, nicht aber die normale Propylbenzolsulfonsäure Oxyisopropylbenzolsulfonsäure erzeugt. Warum

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 294; 220, 6.

wird nun die normale Propylgruppe im ersteren, nicht aber im letzteren Falle umgelagert? Ganz gewiss nur deshalb, weil in jenem Falle eine Methylgruppe vorhanden ist, die zu Carboxyl oxydirt wird, nicht aber in diesem; einen anderen Unterschied giebt es ja nicht.

Schmilzt man die normale Cymolsulfonsäure mit Kaliumhydrat, so erhält man Carvacrol, das auch ein normales Propylderivat ist. Wird aber das Schmelzen so lange fortgesetzt, bis die Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird, so findet Umlagerung innerhalb der Propylgruppe statt und es entsteht Oxycuminsäure.

Man kennt keinen einzigen Fall, wo man von der Cuminreihe in die Cymolreihe hat übergehen können, ohne dass gleichzeitig eine Umlagerung von Isopropyl in Propyl stattgefunden hat.

In allen den Fällen, wo man die Methylgruppe der Cymolderivate zu Carboxyl oxydirt hat, tritt ebenfalls, und zwar in entgegengesetzter Richtung, molekulare Umlagerung ein[1]).

Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass die Frage nach der Natur der Propylgruppe in den Cymol- und Cuminreihen eine einfache und klare Erledigung findet mittelst folgenden durch die bisher bekannten Thatsachen begründeten Satzes.

Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder eine Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese Einfluss aus, so dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt.

Dass das Eintreten gewisser Atomgruppen in ein Molekül eine Umlagerung innerhalb anderer in demselben Moleküle vorhandenen Seitenketten bewirken kann, obwohl die letzteren mit jenen in keiner directen Verbindung stehen und auch nicht selbst an der Reaction Theil nehmen, ist meines Wissens, ausser etwa in der Orthoreihe, bisher nicht nachgewiesen oder wenigstens nicht deutlich hervorgehoben worden. Die Beobachtung scheint um so grössere Aufmerksamkeit beanspruchen zu können, weil dieser Einfluss sich mit auffallender Stärke geltend zu machen vermag und dies sogar in glatten Reactionen, welche von ausserordentlich milden Agentien (z. B. Luft und Natronlauge!) bewirkt, bei niedrigen Temperaturen verlaufen, folglich gerade bei den Verhältnissen, welchen man gewohnt ist nachzustreben, um Atomverschiebungen vorzubeugen. Sonderbar wäre es

---

[1]) Hier könnte man den Einwurf machen, dass bei der Oxydation des *p*-Propylisopropylbenzols und des *p*-Dipropylbenzols mit Salpetersäure die normale Propylbenzoësäure gebildet wird. Dass sogar dieser Vorgang mit dem oben angeführten in Einklang zu bringen ist, werde ich in einer späteren Mittheilung zeigen.

in der That, wenn eine Ursache zu Veränderungen innerhalb der Moleküle, die sich in einem Gebiete so kräftig zeigt, nicht auch in anderen von Bedeutung wäre. Vielmehr dürfte es wahrscheinlich sein, dass sie in mehreren Fällen eine nicht unbeträchtliche, bisher aber übersehene Rolle spielt [1]).

62. Oskar Widman: Ueber Orthoderivate der Cumenylacrylsäure und daraus erhaltene Chinolinderivate.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Augustheft dieser Berichte für 1884 (XVII, 2015) theilten Einhorn und Hess unter Anderem einige Beobachtungen über die Darstellung und Nitrirung der Cumenylacrylsäure mit. Ich hatte schon damals diese Säure zum Geegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht und gab in einer vorläufigen Mittheilung (XVII, 2282) die Schmelzpunkte der von mir schon dargestellten Verbindungen an. Jetzt endlich bin ich im Stande, über diese Untersuchung ausführlicher zu berichten.

Darstellung der Cumenylacrylsäure, $(CH_3)_2CH\cdots C_6H_4\cdots CH{=}CH.COOH$.

Betreffs der Darstellung und Eigenschaften dieser Säure kann ich die Angaben der Herren Einhorn und Hess völlig bestätigen und auf ihre Mittheilung hinweisen. Ich bemerke nur, dass ich gewöhnlich 1 Theil wasserfreies Natriumacetat und $1^1/_2$ Theile Essigsäureanhydrid auf jedes Theil Cuminol angewandt, nur aber 8 — 12 Stunden lang

[1]) Zur Bestätigung davon kann ich nicht unterlassen, hier an eine Beobachtung zu erinnern, welche ich schon im Jahre 1877 gemacht und 5 Jahre später bei genauerer Prüfung bestätigt gefunden habe (diese Berichte XV, 2160), nämlich dass α-Dichlornaphtalin beim Einwirken von freiem Chlor in β-Dichlornaphtalintetrachlorid, $C_6H_2Cl_2.C_4H_4Cl_4$, umgewandelt wird. Der Umstand, dass Chloratome zu dem einen Benzolkern des Naphtalinmoleküls addirt werden, bewirkt somit eine Umlagerung der substituirenden Chloratome in dem anderen, ohne dass diese letzteren oder sogar der ganze andere Benzolkern übrigens in irgend einer Weise an der Reaction Theil nimmt. Dieser Vorgang ist mit grösster Wahrscheinlichkeit auf dieselbe Ursache, welche den oben besprochenen Umlagerungen der Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen zu Grunde liegt, zurückzuführen.

erhitzt und dabei ein wenig bessere Ausbeute erhalten habe, als wenn ich das von den genannten Chemikern angegebene Verfahren befolgte. Zur Reinigung der rohen Säure habe ich sie aus Benzol umkrystallisirt, welches sich als Lösungsmittel zweckmässiger als Alkohol bewährt hat. Die Säure löst sich in warmem Benzol sehr leicht, ist aber in kaltem schwerlöslicher als in kaltem Alkohol. Sie krystallisirt aus Benzol in langen, prismatischen Krystallen mit schief abgeschnittenen Enden.

Bei der Darstellung der Cumenylacrylsäure bleibt stets ein Oel übrig, das sich nicht in der Kalilauge löst. Es riecht nach Cuminol und besteht auch zum Theil daraus. Bleibt es indessen stehen, so scheidet sich allmählich darin eine beträchtliche Menge Krystalle ab, so dass die ganze Masse zu einem Brei erstarrt. Werden die Krystalle durch Absaugen auf dem Saugfilter und starkes Auspressen von dem Oele grösstentheils befreit, so können sie nachher aus Alkohol umkrystallisirt und dadurch leicht rein erhalten werden.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen, durchsichtigen, langen, spröden Prismen, die einmal im Rohr geschmolzen und dann wieder erstarrt bei 145—146° constant schmelzen. Der Körper ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer löslich. In Wasser und Kalilauge löst er sich nicht.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{24}H_{30}O_4$.

	Gefunden	Berechnet
C_{24}	74.86	75.39 pCt.
H_{30}	7.91	7.86 »
O_4	—	16.75 »
		100.00 pCt.

Sowohl die Zusammensetzung als die Eigenschaften des Körpers deuten darauf hin, dass hier ein Diacetylhydrocuminoïn:

$$C_3H_7 . C_6H_4 . CH . OCOCH_3$$
$$\vdots$$
$$C_3H_7 . C_6H_4 . CH . OCOCH_3$$

vorliegt. A. Raab[1]) erhielt nämlich durch Erhitzen des Hydrocuminoïns mit Chloracetyl eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, die aus Alkohol in kleinen, bei 143 — 144° C. schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Um die Identität sicher festzustellen, wurde der Körper kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht und dann die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Schon bei der ersten Krystallisation schied sich der gebildete Körper in kleinen, weissen, bei 135° C.

[1]) Diese Berichte X, 54.

schmelzenden Nadeln ab, die bei Umkrystallisation constanten Schmelzpunkt zeigten. Der Körper war in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser nicht löslich. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C_{20}	80.01	80.54 pCt.
H_{26}	8.90	8.72 »
O_2	—	10.74 »
		100.00 pCt.

Die Verbindung ist offenbar nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{30}O_4 + 2KOH = C_{20}H_{26}O_2 + 2KO.C_2H_3O$$

entstanden. Durch Abspalten von zwei Acetylgruppen hat sich ein Hydrocuminoïn,

$$\begin{matrix} C_3H_7.C_6H_4-CH.OH \\ \vdots \\ C_3H_7.C_6H_4-CH.OH \end{matrix}$$

gebildet. Die Eigenschaften stimmen auch mit denjenigen des nach anderen Methoden dargestellten Hydrocuminoïns völlig überein. Diese Verbindung wurde nämlich früher von Claus[1]) durch Behandeln von Cuminol mit Natriumamalgam, von Raab[2]) durch Behandeln von Cuminol mit Zink und alkoholischer Salzsäure und von Bösler[3]) durch Reduction des Cuminoïns mit Natriumamalgam erhalten.

Die Bildung von Diacetylhydrocuminoïn beim Erhitzen des Cuminols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ist sehr auffallend. Da, wie Bösler (l. c.) und ich[4]) gezeigt haben, sich das Cuminol beim Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung zu Cuminoïn leicht condensirt, würde es freilich nicht befremden, wenn es sich zeigte, dass auch z. B. das Natriumacetat ein ähnliches Vermögen besässe, das Cuminol zu Cuminoïn zu condensiren. In solchem Falle sollte sich indessen das von mir dargestellte, bei 75° C. schmelzende Acetcuminoïn:

$$\begin{matrix} C_3H_7.C_6H_4.CH.OCOCH_3 \\ \vdots \\ C_3H_7.C_6H_4.CO \end{matrix}$$

nicht aber ein Derivat von Hydrocuminoïn gebildet haben. Wie aus der Gleichung:

$$2C_{10}H_{12}O + (C_2H_3O)_2O + H_2 = (C_{24}H_{30}O_4) + H_2O$$

erhellt, muss in der That ausser dem Condensationsvorgange ein Reductionsprocess eingetreten sein. Was hier reducirend eingewirkt hat, ist schwer zu entscheiden. Möglicherweise könnte es das Cuminol sein,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 92.
[2]) Diese Berichte X, 54.
[3]) Diese Berichte XIV, 324.
[4]) Diese Berichte XIV, 609.

es ist dies aber nicht wahrscheinlich, weil ein Vorhandensein von Cuminsäure in dem Reactionsproducte sich nie hat bemerken lassen. Die Reaction steht übrigens nicht ganz allein. Sie erinnert vielmehr an die von Sarauw[1]) aufgefundene Bildungsweise für Diacetylhydrochinon. Diese Verbindung wird nämlich beim Kochen von einem Theile Chinon mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder sogar beim Erhitzen des Chinons mit blossem Essigsäureanhydrid auf 260° C. nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_4O_2 + (C_2H_3O)_2O + H_2 = C_{10}H_{10}O_4 + H_2O.$$

Cumenylacrylsäuredibromid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CHBr—CHBr . COOH.$

Aus der Cumenylacrylsäure durch Einwirkung von Bromdämpfen bereitet stellt das Bromid eine bei 190° C. schmelzende Substanz dar, die selbst in kochendem Benzol schwer löslich ist und sich daraus in kleinen, weissen Ballen abscheidet.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	41.13	41.14 pCt.
H_{14}	4.43	4.00 »
Br_2	45.89	45.72 »
O_2	—	9.14 »
		100.00 pCt.

Nitrirung der Cumenylacrylsäure.

Wenn man die ganz reine Cumenylacrylsäure in rauchende Salpetersäure einträgt, werden nicht weniger als 3 verschiedene Nitrokörper gebildet: Paranitrozimmtsäure, Orthonitrocumenylacrylsäure (Orthonitroparaisopropylzimmtsäure) und eine Säure, welche ich in meiner oben citirten, vorläufigen Mittheilung als Cumenylnitroacrylsäure bezeichnet habe, die aber, wie ich in einer folgenden Mittheilung darthun will, in der That eine Orthonitroparapropylzimmtsäure ist.

Was nun das Nitrirungsverfahren betrifft, so glaubte ich zuerst gefunden zu haben, dass die Paranitrozimmtsäure sich in geringerer Menge bildet, je schwächere und weniger rothe Salpetersäure man anwendet. Von der Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht wird die Cumenylacrylsäure nicht nitrirt, von solcher von 1.45 ebenfalls nicht oder sehr langsam. Ich nitrirte mit der zehnfachen Menge abgerauchter Säure von 1.48 specifischem Gewicht bei einer 10° C. nicht überschreitenden Temperatur. Nachdem ich die Mittheilung von Einhorn und Hess gelesen, habe ich eine grössere Menge Cumenylacrylsäure nach ihrer Vorschrift, d. h. mit dem 20fachen Gewichte rauchender Salpetersäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 128.

(1.53 spec. Gewicht) nitrirt und dabei gefunden, dass der Unterschied in der Ausbeute an Orthosäuren zwar nicht beträchtlich ist, dass aber dieses Verfahren bequemer ist und ein Product giebt, aus welchem man leichter und sicherer die normale Orthonitropropylzimmtsäure rein bekommt.

Zum Trennen der in dem Gemenge vorhandenen, verschiedenen Säuren eignet sich als Lösungsmittel Benzol besser als der von Einhorn und Hess angewandte Alkohol. Auch beim Sieden ist die Paranitrozimmtsäure in Benzol fast ganz unlöslich. Kocht man deshalb damit das gut getrocknete Nitrirungsproduct wiederholt aus und filtrirt die Lösung noch warm von dem Ungelösten ab, so kann die Parasäure auf diese Weise ganz entfernt werden. Beim Erkalten der ziemlich concentrirten Benzollösung krystallisirt die Hauptmenge der Orthonitrocumenylacrylsäure aus und lässt sich leicht durch Umkrystallisation reinigen. In den Mutterlaugen befindet sich die dritte Säure. In der Regel habe ich 12 — 15 pCt. vom Gewicht der angewandten Cumenylacrylsäure an Paranitrozimmtsäure und etwa 3 pCt. an Orthonitropropylzimmtsäure erhalten.

Paranitrozimmtsäure.

Als Beweise für die Identität der fraglichen Säure mit der aus Zimmtsäure dargestellten Paranitrosäure will ich ausser den von Einhorn und Hess gegebenen nur meine Analysen der Säure selbst und die daraus dargestellten Aethyl- und Methyläther anführen. Meine mit der aus Aceton umkrystallisirten Substanz angestellten Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C_9	55.47	56.41	—	55.96 pCt.
H_7	3.98	—	—	3.63 »
N	—	—	7.42	7.25 »
O_4	—	—	—	33.16 »
				100.00 pCt.

Der Aethyläther schmolz bei 137 — 138° und zeigte auch im Uebrigen alle Eigenschaften, welche von Beilstein und Kuhlberg und Tiemann und Oppermann für Paranitrozimmtsäureäthyläther angegeben sind.

	Gefunden I.	II.	Berechnet
C_{11}	59.21	—	59.73 pCt.
H_{11}	5.09	—	4.98 »
N	—	6.73	6.33 »
O_4	—	—	28.96 »
			100.00 pCt.

Der Methyläther zeigte auch den von E. Kopp angegebenen Schmelzpunkt von 161°.

Orthonitrocumenylacrylsäure,

$C_6H_3 . CH(\overset{4}{C}H_3)_2 . N\overset{2}{O}_2 . CH=\overset{1}{C}H . COOH.$

Was die Eigenschaften dieser Säure anlangt, so kann ich die Angaben von Einhorn und Hess völlig bestätigen und weise deshalb auf ihre Mittheilung hin:

	Gefunden	Berechnet
C	61.15	61.28 pCt.
H	5.85	5.53 »
N	6.11	5.96 »

Das Dibromid, $C_3H_7 . C_6H_3 \begin{matrix} NO_2 \\ CHBr.CHBr.COOH \end{matrix}$, krystallisirt aus Benzol in farblosen, ausgezeichnet ausgebildeten, rhomboidalen Tafeln, welche, wenn die Krystalle grösser werden, in mit den Kanten parallel gestreifte, monoklinische Pyramiden übergehen. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 171° und ist in siedendem Benzol sehr leicht, in kaltem schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	36.62	36.46 pCt.
H	3.64	3.29 »
N	40.32	40.51 »

Das Bromid löst sich leicht in sehr verdünnter Natronlauge. Wird eine solche Lösung mit starker Natronlauge in ziemlich grossem Ueberschuss versetzt, so krystallisirt plötzlich das Natriumsalz als ein dicker Brei von weissen, schimmernden, kleinen Nadeln aus. In verdünnterer Lösung scheidet sich das Salz nach einigen Stunden in breiten, platten Prismen aus.

Versuche Orthonitrocumenylpropiolsäure darzustellen. Baeyer[1]) hat die Orthonitrophenylpropiolsäure auf die Weise hergestellt, dass Nitrozimmtsäuredibromid in einem kaustischen Alkali gelöst und die Lösung stehen gelassen oder gelinde erwärmt wurde, bis sie sich gelb gefärbt hatte, worauf die Propiolsäure beim Zusatze von Salzsäure in fast farblosen, bei 15.6° C. schmelzenden Krystallen ausfiel. Zur Darstellung der entsprechenden Cumenylverbindung habe ich die Lösung des Dibromids in überschüssiger Natronlauge 24 Stunden stehen lassen, nach deren Verlauf sie sich gelb gefärbt hatte. Beim Zusatze von Salzsäure fiel ein fast farbloses Oel aus, das in Aether aufgenommen wurde. Beim Verdampfen des Aethers schied sich das Oel wieder aus. Es wurde im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann analysirt. In feste Form

[1]) Diese Berichte XIII, 2258.

kann das Oel nur mit grösster Schwierigkeit gebracht werden. Nach einer Woche oder mehr fing sie an zu erstarren und bildete dann eine gelbweisse, feste Masse, die unscharf bei 70—75° schmolz.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4$	$C_{12}H_{13}NBrO_4$	$C_{12}H_{13}NBr_2O_4$
C	45.35	61.80	45.86	36.46 pCt.
H	4.54	4.72	3.82	3.29 »

Diese Werthe lassen hinlänglich genau erkennen, dass nur ein Molekül Bromwasserstoff aus dem Dibromid abgespaltet worden ist, und dass sich somit Orthonitrocumenylbromacrylsäure gebildet hat. Da der Kohlenstoffgehalt so nahe mit dem berechneten übereinstimmt, können wohl nicht nennenswerthe Mengen Dibromid oder Propiolsäure darin vorhanden sein. Der dessen ungeachtet sehr unscharfe Schmelzpunkt scheint deshalb anzudeuten, dass gleichzeitig die beiden isomeren Verbindungen:

$$C_9H_{10}\begin{cases}CBr=CH-COOH\\NO_2\end{cases} \quad \text{und} \quad C_9H_{10}\begin{cases}CH=CBr-COOH\\NO_2\end{cases}$$

entstanden sind. So bekam auch Glaser beim Zersetzen des Zimmtsäuredibromids mit alkoholischer Kalilauge ein Gemenge von den beiden Bromzimmtsäuren.

Lässt man die alkalische Lösung des Bromids länger, selbst mehrere Monate stehen, so erhält man dasselbe Resultat: beim Ansäuern wird ein ähnliches, bromhaltiges Oel ausgeschieden. Beim Erwärmen einer frisch bereiteten alkalischen Lösung des Bromids nimmt sie binnen einiger Minuten eine gelbe Farbe an, dann wird sie aber bald von einem ausfallenden, gelblich gefärbten, aromatisch riechenden Oele getrübt und allmählich zufolge Zersetzens braun gefärbt. Die Versuche, eine Orthonitrocumenylpropiolsäure zu isoliren, sind deshalb erfolglos geblieben. In jedem Falle haben sie ergeben, dass das Orthonitrocumenylacrylsäuredibromid viel schwieriger als das entsprechende Zimmtsäurederivat zwei Moleküle Bromwasserstoff abgiebt.

Cumindigo (Diisopropylindigo).

Diesen Farbstoff habe ich nach der bekannten Methode Baeyer's zur Darstellung des Indigos aus dem oben beschriebenen Dibromid erhalten. Da indessen reine Orthonitrocumenylpropiolsäure nicht hergestellt werden konnte, stiess auch die Cumindigosynthese auf Schwierigkeiten. In kleineren Mengen lässt sich jedoch der Farbstoff auf folgende Weise erzeugen. Das Dibromid wird in mässig verdünnter Natron- oder Kalilauge gelöst, die Lösung sehr langsam zum Kochen erwärmt und sodann höchstens eine Minute gekocht. Nun

setzt man schleunig einige Körner Trauben- oder Milchzucker hinzu und schüttelt die Flüssigkeit um. Bei gut geleiteter Operation färbt sich die Lösung gleich schön blau und trübt sich darauf durch Abscheidung von einem blauen, in reflectirtem Lichte kupferrothen Pulver. Die grösste Schwierigkeit liegt in der Wahl von dem Concentrationsgrade der Lauge. Ist zu viel oder zu wenig Alkali zugegen, so wird die Lösung beim Kochen sehr schnell von sich abscheidendem Oele getrübt und beim nachherigen Zusatze von Zucker wird kein Cumindigo gebildet. In vielen Versuchen misslang deshalb die Reaction, besonders wenn etwas grössere Quantitäten in Arbeit genommen wurden.

Einhorn und Hess haben dieselbe Verbindung durch Condensation des Orthonitrocuminaldehyds mit Aceton und Natronlauge nach der von Baeyer und Drewsen entdeckten Methode erhalten. Nach ihrem Verfahren scheint die Ausbeute viel besser auszufallen. Die von diesen Forschern angegebenen Eigenschaften des Farbstoffs stimmen ganz mit den von mir beobachteten überein.

Orthoamidocumenylacrylsäure,

$$(CH_3)_2CH.C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH=CH.COOH.\end{cases}$$

Ein Theil Orthonitrocumenylacrylsäure wird in verdünntem, überschüssigem Ammoniak gelöst und eine Lösung von 7.5 Theilen krystallisirten Ferrosulfats unter öfterem Umschütteln nach und nach hinzugefügt. Nachdem alles zugesetzt ist, erwärmt man im Wasserbade einige Zeit und filtrirt dann den Eisenniederschlag ab. Das Filtrat, welches schwach gelb mit einer schönen, grünblauen Fluorescenz gefärbt ist, wird mit Essigsäure angesäuert, die einen gelben, zunächst schleimigen, bald aber krystallinisch werdenden Niederschlag bewirkt. Nach dem Trocknen stellt dieser einen schönen, gelben, seidenglänzenden Körper dar. Durch Krystallisation aus Alkohol wird die Verbindung leicht ganz rein erhalten und zwar in prachtvollen, centimeterlangen, stark glänzenden, gelben, platten Prismen, die bei 165° C. unter Gasentwickelung schmelzen. Beim Aufbewahren an der Luft wird der Körper nicht verändert; überhaupt habe ich keine Neigung zum Verharzen beobachtet.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	70.25	70.24 pCt.
H_{15}	7.73	7.32 »
N	6.98	6.83 »
O_2	—	15.61 »
		100.00 pCt.

Mit starken Mineralsäuren verbindet sich der Körper zu Salzen, die jedoch nicht längeres Erhitzen in wässeriger Lösung ertragen, sondern dabei in einen mit dem Carbostyril homologen Körper — Isopropylcarbostyril oder, wie ich ihn der Kürze wegen nenne, Cumostyril — übergehen.

Hydrochlorat, $C_9H_{10}\begin{matrix}NH_3Cl\\CH{=}CH.COOH\end{matrix} + 3H_2O$.

Wenn die freie, gelbglänzende Orthoamidocumenylacrylsäure mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure übergossen wird, geht die Farbe plötzlich in weiss über, ohne dass die Krystalle gelöst werden. Wird das Gemisch zum Kochen erhitzt, so geht alles in die gelbliche Lösung und beim Erkalten setzen sich zunächst lange, farblose, äusserst feine Nadeln ab, schliesslich aber erstarrt die ganze Masse zu einem rein weissen Körper. Das Salz ist sowohl in siedendem, als besonders in kaltem Wasser schwer löslich. Ausgepresst verliert es im Vacuum über Schwefelsäure eines von den drei Molekülen Wasser, welche es enthält. Schon bei 60° C. beginnt es Chlorwasserstoff zu verlieren, was sich durch Gelbfärbung erkennen lässt. Der ganze Krystallwassergehalt konnte deshalb nicht direct bestimmt werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}NClO_2 + 3H_2O$
Cl	12.08	12.01 pCt.
1 Mol. H_2O	5.97	6.09 »

Orthoacetamidocumenylacrylsäure,

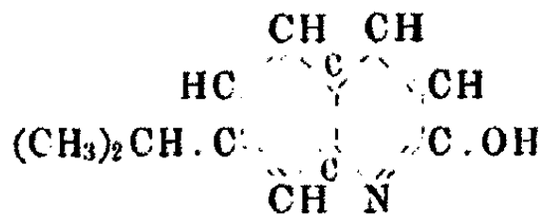
$C_9H_{10}\begin{matrix}NHCOCH_3\\CH{=}CH.COOH.\end{matrix}$

Wenn die Orthoamidocumenylacrylsäure mit ihrem halben Gewichte Essigsäureanhydrid genau verrieben wird, tritt von selbst eine Reaction unter starker Wärmeentwickelung ein und das Gemisch erstarrt zu einer gelblichen, festen Masse. Diese wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt beim Erkalten einer heissen, alkoholischen Lösung in ausserordentlich feinen, weissen Nadeln, die sich nach und nach verfilzen, so dass die ganze Lösung schliesslich erstarrt. Der Körper schmilzt unter Gasentwickelung bei 220° C. und löst sich in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem aber sehr schwer.

	Gefunden	Berechnet
C	68.03	68.02 pCt.
H	7.25	6.88 »

Cumostyril,

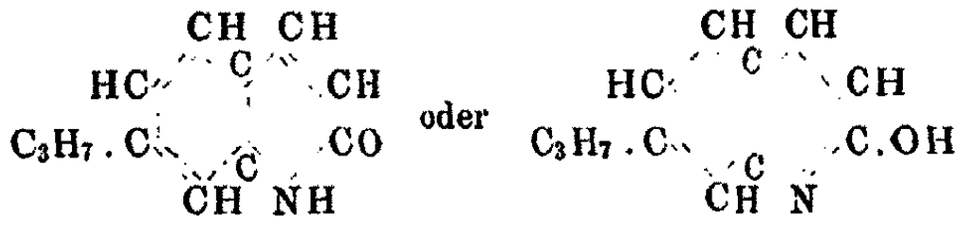


Das ausgepresste Hydrochlorat der Orthoamidocumenylacrylsäure wird in viel mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salzsäure versetztem Wasser gelöst und die Lösung während 4—5 Stunden bei schwachem Kochen gehalten. Nach und nach setzen sich schon in der Wärme weisse, glänzende, platte Nadeln oder Blätter ab, deren Menge sich beim Erkalten vergrössert. Die so erhaltene Verbindung ist schon nahezu ganz rein. Beim Krystallisiren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt um einen Grad. Die Reaction vollzieht sich ganz glatt.

Das Cumostyril krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung in feinen, langen, glänzenden Nadeln, die bei 168—169° C. schmelzen. Es ist in kochendem Alkohol sehr leicht, in kochendem Wasser schwer löslich. Selbst in kochender Salzsäure ist es unlöslich, wird aber in Alkalien bei gelinder Erwärmung aufgenommen. Aus der alkalischen Lösung zieht Aether freies Cumostyril aus, und Kohlensäure schlägt es nieder.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	76.62	77.00 pCt.
H_{13}	(7.73)	6.95 »
N	7.95	7.49 »
O	—	8.56 »
		100.00 pCt.

Was die Constitution der Verbindung anlangt, so ist es a priori nicht klar, ob hier ein Lactam oder ein Lactim der Amidocumenylacrylsäure vorliegt:

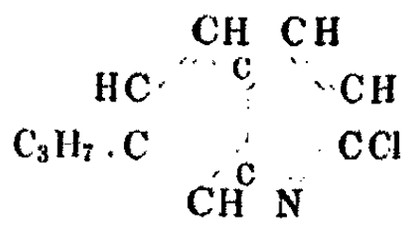


Friedländer und Weinberg[1]) haben indessen durch ihre Untersuchungen dargelegt, dass das mit dem Cumostyril ganz analoge Carbostyril ein Lactim der Orthoamidozimmtsäure, d. h. ein Oxychinolin ist, während hingegen das Hydrocarbostyril ein Lactam der Orthoamidohydrozimmtsäure ist. Es liegt deshalb nahe anzunehmen,

[1]) Diese Berichte XV, 321, 1421, 2103.

dass auch Cumostyril eine Lactimbindung enthält und somit als ein Oxycumochinolin (Isopropyloxychinolin) aufzufassen ist. Dies wird auch durch die chemischen Eigenschaften des Körpers bestätigt. Vergleicht man nämlich auf der einen Seite das chemische Verhalten des Carbostyrils (= eines Lactims) mit dem des Hydrocarbostyrils (= eines Lactams) auf der anderen, so findet man unter Anderem, dass jenes in Alkalien löslich, dieses unlöslich ist und dass jenes beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid leicht in ein Monochlorchinolin, dieses aber in ein Dichlorchinolin übergeht. Nun ist das Cumostyril in Alkalien löslich und giebt, wie aus dem Folgenden hervorgeht, mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Monochlorcumochinolin. Diese Reactionen stimmen nur mit der Formel eines Lactims überein.

α-Chlorcumochinolin,



Das Cumostyril wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenem Rohr während 3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde in Wasser eingegossen und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging langsam ein farbloses Oel über. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit Chlorcalcium entwässert, der Aether verdampft und das rückständige Oel im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Das Chlorcumochinolin stellt ein gelbliches, bei gewöhnlicher Temperatur schwach, beim Erhitzen mit Wasserdämpfen stark nach Rauch riechendes Oel dar, das schwerer als Wasser ist. Mit Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig. Das Oel ist in Wasser nahezu unlöslich, dagegen in Aether, Alkohol, Holzgeist, Benzol äusserst leicht löslich. Selbst in der Kältemischung erstarrt es nicht (das entsprechende Chlorchinolin schmilzt bei 37—38°). Der Siedepunkt konnte der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden.

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.20	17.27 pCt.

Die Verbindung ist eine schwache Base, die sich in starken Mineralsäuren löst. Aus den Lösungen wird sie durch Wasser wieder gefällt.

Chlorcumochinolinchloroplatinat, $[C_{12}H_{12}NCl.HCl]_2PtCl_4$.

Chlorcumochinolin wurde in Salzsäure gelöst und Platinchloridlösung nebst ein wenig rauchender Salzsäure zugefügt. Dabei entstand sofort ein klebriger Niederschlag, der sich beim Erhitzen zum Kochen löste und sich beim Erkalten der Lösung, doch jetzt als schöne, gelbe, wohl ausgebildete, monoklinische Prismen, wieder abschied. Das Salz schmilzt bei 138° C. Es ist wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Pt	22.09	22.04 pCt.

Nach Friedländer und Ostermaier [1]) wird das α-Chlorchinolin sehr leicht von alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge unter Bildung von Aethyl- oder Methylcarbostyril angegriffen. Ein Versuch, in gleicher Weise das α-Methoxylcumochinolin durch kurzes Erhitzen des α-Chlorcumochinolins mit methylalkoholischer Kalilauge darzustellen, ergab nur unverändertes Chlorcumochinolin. Ebenso erfolglos fiel ein anderer Versuch aus, das Methylcumostyril nach einer anderen von Friedländer und Ostermaier [2]) für die Darstellung des Aethylcarbostyrils benutzten Methode zu erzeugen. Aequivalente Mengen Cumostyril (1 g), Kaliumhydrat (0.3 g) und Jodmethyl (0.76 g) wurden in Methylalkohol gelöst und die Lösung am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Das Reactionsproduct bestand aus unverändertem Cumostyril, einem in Salzsäure auch beim Erwärmen unlöslichen, klebrigen Oel und ein wenig in Salzsäure löslichem, gelbem Harz. Ein Methylcumostyril konnte dagegen nicht wahrgenommen werden.

Um womöglich eine Chlorchinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_5N.COOH$, zu bekommen, habe ich das Chlorcumochinolin mit einer für die Reaction:

$$C_{12}H_{12}NCl + O_9 = C_{10}H_6NClO_2 + 2CO_2 + 3H_2O$$

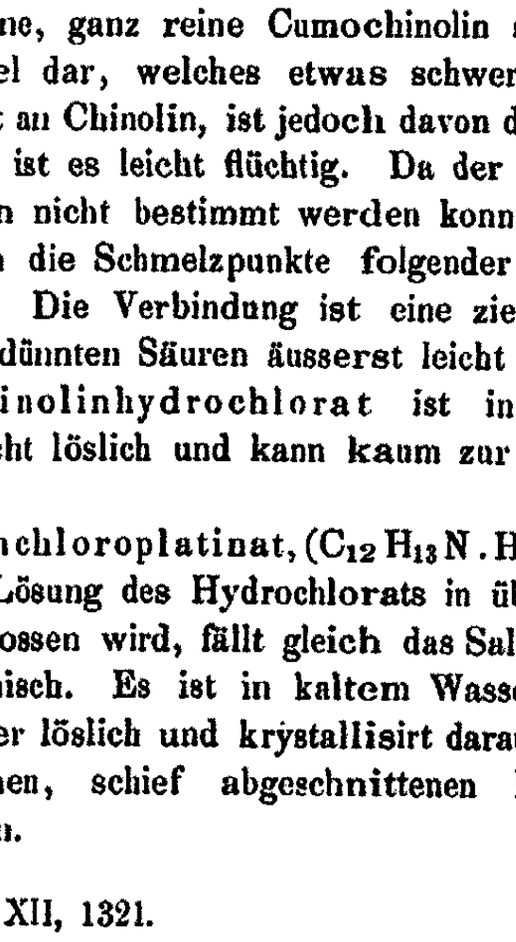
berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt. Es zeigte sich dabei, dass das Oel sich nur mit grösster Schwierigkeit oxydiren lässt. Erst nach mehrtägigem Kochen hatte sich die Lösung entfärbt. Obwohl die Permanganatlösung nach und nach unter fleissigem Umschütteln zugesetzt wurde, ging die Oxydation jedoch gar nicht glatt vor sich: ein beträchtlicher Theil des Oels war ganz unangegriffen, indem andrerseits der in die Lösung gegangene Theil einer weiteren Oxydation unterworfen worden war. Das Reactionsproduct zeigte zufolge dessen auch keine constanten Eigenschaften.

---

[1]) Diese Berichte XV, 335.

[2]) Diese Berichte XIV, 1915.

Cumochinolin,



Das Chlorcumochinolin wurde nach der von Baeyer[1]) zur Reduction des Dichlorchinolins gegebenen Vorschrift in Cumochinolin übergeführt. Die Chlorverbindung wurde mit dem 25fachen Gewicht Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas in der Kälte gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 220—240° C. erhitzt. Die so erhaltene braune Flüssigkeit wurde zur Entfernung des freien Jods mit schwefliger Säure behandelt, wobei ein schwarzes Oel abgeschieden wurde. Nach Uebersättigen mit Natronlauge wurde mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging ein rothes Oel über, und im Kolben blieb ein schwarzes Harz zurück. Zur Reinigung wurde das Oel mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat gekocht und noch einmal mit Dampf übergetrieben. Auch jetzt war das Oel jedoch gefärbt, wenn auch nicht so stark wie vorher. Es wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die ein Harz von einem starken, an Cymol erinnernden Geruche ungelöst liess. Die filtrirte, klare, farblose, schwach blaufluorescirende Lösung wurde dann concentrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt.

Das so erhaltene, ganz reine Cumochinolin stellt ein farbloses, stark riechendes Oel dar, welches etwas schwerer als Wasser ist. Sein Geruch erinnert an Chinolin, ist jedoch davon deutlich verschieden. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Da der Siedepunkt der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden konnte, habe ich dieses neue Chinolin durch die Schmelzpunkte folgender Verbindungen charakterisiren wollen. Die Verbindung ist eine ziemlich starke Base, die sich in sehr verdünnten Säuren äusserst leicht löst.

Das Cumochinolinhydrochlorat ist in salzsäurehaltigem Wasser äusserst leicht löslich und kann kaum zur Krystallisation gebracht werden.

Cumochinolinchloroplatinat, $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Wenn eine warme Lösung des Hydrochlorats in überschüssige Platinchloridlösung eingegossen wird, fällt gleich das Salz klebrig aus, wird aber bald krystallinisch. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem auch schwer löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadeln oder mikroskopischen, schief abgeschnittenen Prismen, die bei 219—220° schmelzen.

[1]) Diese Berichte XII, 1321.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{14}NCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
Pt	24.58	24.65 pCt.
H_2O (bei 110°)	4.58	4.57 »

Sowohl Chinolin selbst als die meisten seiner Homologen geben ebenfalls Platinchloriddoppelsalze, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Cumochinolinpikrat. Wenn eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit einer ätherischen Lösung der freien Base gemischt wird, fällt die Verbindung als gelbe, feine Nadeln aus. Sie ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 205—206°.

Cumochinolinchromat. Wird die freie Base mit einer wässerigen Lösung von Chromsäure übergossen, so scheint bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattzufinden. Beim Erhitzen zum Kochen wird zwar alles gelöst, bei eintretender Abkühlung fällt aber ein Theil der Base als Oel wieder heraus. Bleibt dann die Lösung an der Luft stehen, so setzen sich bei freiwilligem Verdampfen tiefrothe, wohl ausgebildete, grosse, schiefwinklige Prismen ab, die bei etwa 92° schmelzen.

Das Jodmethylat des Cumochinolins scheidet sich allmählich als gelbe, feine Nadeln ab, wenn eine Lösung der freien Base in Aether mit Methyljodid versetzt und das Gemisch längere Zeit in Ruhe gelassen wird. Es schmilzt bei etwa 200°, wird jedoch schon vorher erweicht.

Orthooxycumenylacrylsäure,

$$(CH_3)_2^{(4)}CH \cdot C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CH=CH \cdot COOH \end{cases} \begin{matrix} (2) \\ (1). \end{matrix}$$

Ein Theil reine Orthoamidocumenylacrylsäure wurde in mit einigen Tropfen Kalilauge versetztem Wasser gelöst, mit einer Lösung von einem halben Theil Kaliumnitrit gemischt und die Lösung eventuell filtrirt. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung zum Schlusse geführt worden war. Dabei schied sich bald ein krystallinischer Körper ab, der nach vollendeter Reaction abfiltrirt und durch Krystallisation aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Oxysäure krystallisirt dabei in farblosen, schiefen Tafeln, die bei 176° schmelzen und in Alkohol äusserst leicht löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	70.02	69.90 pCt.
H_{14}	7.08	6.80 »
O_3	—	23.30 »
		100.00 pCt.

63. Oskar Widman: Ueber die Oxydationsproducte der Orthonitrocumenylacrylsäure und daraus erhaltene Verbindungen.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Theils weil Orthoverbindungen der Cuminsäure früher nicht studirt worden sind, theils zum Vergleich mit den im nächsten Aufsatze zu besprechenden Verbindungen habe ich die Untersuchung unternommen, über welche ich im Folgenden Bericht erstatten möchte.

Orthonitrocuminsäure, $(CH_3)^4_2CH.C_6H_3.N\overset{2}{O}_2.C\overset{1}{O}OH$.

Orthonitrocumenylacrylsäure wurde mit der etwa doppelten, berechneten Menge von einer Eisessiglösung der Chromsäure von bekanntem Gehalt gemischt und die Mischung zunächst ziemlich lange in einem Kolben gekocht und dann zur Trockne in offener Schale im Wasserbade abgedampft, bis sich kein Geruch von Essigsäure wahrnehmen liess. Darauf wurde der Rückstand in Kalilauge gelöst und zur Ausfüllung des Chromoxydhydrats zum Kochen erhitzt. Die filtrirte Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert, wobei ein Oel ausfiel, das nur äusserst langsam, und zwar zu weissen, kleinen Prismen erstarrte. Die so dargestellte Verbindung ist schon nahezu ganz rein. Durch Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt gewöhnlich nur um 1 oder ein Paar Grade. In der Mutterlauge befindet sich noch ein nicht unbeträchtliches Quantum der Säure, welches durch Extrahiren mit Aether, jedoch in ziemlich unreinem Zustande, gewonnen werden kann.

Die Orthonitrocuminsäure ist in Alkohol, Aether und Benzol ungemein leicht, in Ligroin aber schwer löslich. Als Lösungsmittel bei Krystallisirungen eignet sich nur Ligroin oder 50procentige Essigsäure. Aus der letzteren krystallisirt die Verbindung in farblosen, schönen, glänzenden, schwach schiefen Tafeln mit schief abgeschnittenen Kanten, oder wie es scheint monoklinischen Prismen mit Planpaaren und Domen. Die Substanz schmilzt bei 99°.

	Gefunden	Berechnet
C_{10}	57.94	57.42 pCt.
H_{11}	5.56	5.26 »
N	6.88	6.70 »
O_4	—	30.62 »
		100.00 pCt.

Dieselbe Säure kann auch durch Oxydation der Orthonitrocumenylacrylsäure mit Chamäleonlösung in der Kälte hergestellt werden. Hierbei darf die Lösung jedoch nur schwach alkalisch sein, sonst bildet sich sogar in der Kälte die Orthonitrooxypropylbenzoësäure (siehe unten). Nach dieser Darstellungsmethode wird indessen die

Ausbeute beeinträchtigt durch Bildung des von Einhorn und Hess näher untersuchten Orthonitrocuminols[1]), das von Chamäleon in der Kälte nur träge oxydirt wird.

Orthoamidocuminsäure, $(CH_3)_2^4CH . C_6H_3 . N^3H_2 . CO^1OH$.

Die Orthonitrocuminsäure wurde in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniak und Ferrosulfat reducirt. Das Filtrat von dem Eisenniederschlag gab nach Concentriren beim Ansäuern mit Essigsäure eine fast farblose, krystallinische Fällung, welche rasch ausgepresst bei etwa 100°, nach Trocknen im Exsiccator aber scharf bei 114—115° schmolz. Die Verbindung krystallisirt in quadratischen Blättern oder länglichen Tafeln. Eine Verbrennung mit Bleichromat gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	66.90	67.04 pCt.
H	8.00	7.26 »

Dass diese Amidocuminsäure bei Diazotirung und Zersetzung des Productes mit kochendem Wasser eine bei 93—94° schmelzende Orthooxycuminsäure ergiebt, habe ich in einer vorhergehenden Mittheilung[2]) schon erwähnt. Diese Oxysäure ist unzweifelhaft mit derjenigen identisch, welche Jacobsen durch Schmelzen des Carvacrols mit Kaliumhydrat erhielt. Fast ebenso sicher dürfte es aber sein, dass sie auch mit der Oxycuminsäure identisch ist, welche derselbe Forscher durch Schmelzen des isocymolsulfonsauren Natriums mit Kaliumhydrat bekam. Jacobsen[3]) beobachtete freilich bei der letzteren Säure einen Schmelzpunkt von 88°, fügt aber hinzu: die Säure verhält sich gegen Lösungs- und Fällungsmittel durchaus wie die ihr in jeder Beziehung sehr ähnliche Oxycuminsäure aus Carvacrol. Die Isocymolsulfonsäure, welche schon Isopropyl erhält, muss ja nothwendigerweise ein Isopropylbenzoësäurederivat liefern[2]), und eine Oxycuminsäure von derselben Constitution wie die fragliche. Der Unterschied in den Schmelzpunkten muss somit von irgend einer in dieser vorhandenen Verunreinigung abhängen und ihr wahrer Schmelzpunkt auch bei 93—94° liegen.

Orthonitroparaoxypropylbenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}C.OH.(CH_3)_2 & 4\\ NO_2 & 2.\\ COOH & 1\end{cases}$

Diese Säure wurde in gleicher Weise wie die ensprechende Metanitrosäure[4]) aus Metanitrocuminol bereitet; jedoch vollzieht sich hier die Reaction viel leichter und schneller als bei dieser. Portionen von

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2019.
[2]) Ueber die Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen.
[3]) Diese Berichte XII, 433.
[4]) Widman, diese Berichte XV, 2549.

8—10 g Orthonitrocumenylacrylsäure werden mit der zwanzigfachen Menge Natronlauge von 1.25 spec. Gew. übergossen und concentrirte Kaliumpermanganatlösung nach und nach unter häufigem Umschütteln zugesetzt. Die Farbe verschwindet schon in der Kälte sofort, und die Oxydation geht ohne äussere Erwärmung schnell zu Ende. Wenn die Lösung fortwährend violett bleibt, setzt man einige Tropfen Alkohol zu und erwärmt das Gemisch im Wasserbade, bis es entfärbt worden ist. Dann wird das Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und die gelbe Lösung nach Erkalten mit Salzsäure sauer gemacht. Die Lösung vor dem Ansäuern in der Hitze zu concentriren, ist nicht rathsam, weil sie sich beim Erwärmen gleich rothbraun färbt und nachher eine rothe Säure giebt. Ein Theil der Säure wird von Salzsäure gefällt, ein grosser Theil bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst. Diese muss darum etwa fünfmal mit Aether extrahirt werden. Durch Umkrystallisationen aus Alkohol wird die Säure leicht rein erhalten, wenn auch etwas röthlich gefärbt.

Die Orthonitrooxypropylbenzoësäure krystallisirt aus Aether in länglichen Tafeln mit zugespitzten Enden, aus kochendem Wasser in zu Ballen vereinigten, dünnen, keilförmigen Krystallen. Sie ist in Aether sehr leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 168°.

	Gefunden	Berechnet
C_{10}	53.67	53.33 pCt.
H_{11}	5.53	4.89 »
N	6.53	6.22 »
O_5	—	35.56 »
		100.00 pCt.

Sowohl die Metanitrooxypropylbenzoësäure als die Oxypropylbenzoësäure selbst gehen beim Kochen mit Salzsäure oder beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure in die Propenylverbindungen über. Auffallenderweise bleibt die Orthonitrosäure beim Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure ganz unverändert. Wird sie in concentrirter Schwefelsäure gelöst, so nimmt die Lösung eine immer intensivere, grünschwarze Farbe an, und beim Verdünnen mit Wasser wird ein rothgelbes Harz niedergeschlagen.

Orthoamidooxypropylbenzoësäure, C_6H_3(C.OH$(CH_3)_2$ 4, NH_2 2, COOH 1).

Die Nitrosäure wurde in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst und mit einer Lösung der achtfachen Menge krystallisirten Ferrosulfats allmählich versetzt. Die Mischung wird mit Ammoniak übersättigt, im Wasserbade erwärmt, filtrirt und die so erhaltene blau fluorescirende Lösung mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit Aether vielmals extrahirt. Dabei löst sich die Säure nur sehr

schwer, so dass etwa 15—20 Extractionen nothwendig sind, um eine einigermassen befriedigende Ausbeute zu bekommen. Beim Abdestilliren des Aethers krystallisirt die Säure in farblosen Prismen oft mit einem eingehenden Winkel auf den Enden. Die Aetherlösung ist farblos, fluorescirt aber stark blau. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°.

	Gefunden	Berechnet
C_{10}	61.64	61.54 pCt.
H_{13}	7.21	6.66 »
N	7.26	7.18 »
O_3	—	24.62 »
		100.00 pCt.

Orthoacetamidooxypropylbenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}C.OH(CH_3)_2\\NHCOCH_3\\COOH\end{cases}$.

Im Gegensatz zu der Metaverbindung wird die Orthoamidooxypropylbenzoësäure nicht von Essigsäureanhydrid in der Kälte angegriffen. Beim Erhitzen aber wird die Säure leicht gelöst und die Reaction tritt ein. Nach Kochen während einiger Minuten wird der Ueberschuss an Essigsäureanhydrid durch Abdampfungen mit Alkohol verjagt. Der Rückstand erstarrt dann zu einer etwas schmierigen Masse. Das verunreinigende Oel wird in Benzol gelöst und die rückständige feste, weisse Substanz aus 50procentiger Essigsäure krystallisirt.

Die Verbindung ist selbst in kochendem Benzol so gut wie unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht, in warmer Essigsäure ziemlich leicht löslich. Sie krystallisirt aus Alkohol äusserst träge in kleinen, undeutlichen Krystallen, aus Essigsäure aber in wohlausgebildeten, schwach schiefen, rhombischen Tafeln, welche sich gern zu ballenförmigen Aggregaten vereinigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 174°.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	60.55	60.76 pCt.
H_{15}	6.75	6.33 »
N	6.04	5.91 »
O_4	—	27.00 »
		100.00 pCt.

Orthoamidopropenylbenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}C\begin{cases}CH_2\\CH_3\end{cases} & 4\\NH_2 & 2\\COOH & 1\end{cases}$.

Wenn die Orthoamidooxypropylbenzoësäure mit verdünnter Salzsäure übergossen wird, tritt in der Kälte kaum eine Reaction ein. Beim Erwärmen aber geht die Säure in Lösung und nach einer Weile

krystallisirt ein weisses, chlorwasserstoffsaures Salz heraus, welches selbst in heisser Salzsäure sehr schwer löslich ist. Wird die Mischung im Wasserbade zur Trockne gedampft, so löst es sich leicht in heissem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten in kurzen, weissen Nadeln. Dieses Salz stellt wahrscheinlich das Hydrochlorat der Amidopropenylbenzoësäure dar. Wird indessen der Körper noch einige Male mit Salzsäure zur Trockne verdampft und dann in Wasser gelöst, so fällt beim Zusatz von Natriumacetat zu der warmen Lösung ein gelbweisser Körper heraus, der bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol in gelben, musivgoldähnlichen Blättern auftritt. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 165°. Eine Verbrennung in Sauerstoffgas ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.02	67.80 pCt.
H	6.21	6.21 »

Wenn die Orthoamidopropenylbenzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht und dann die Lösung in Ruhe gelassen wird, so krystallisirt bald ein Acetylderivat in schönen, weissen oder gelben Prismen mit schief abgeschnittenen Enden heraus, die bei 122° constant schmelzen. Wegen Mangels an Material habe ich keine Analyse ausführen können. Es scheint jedoch, als ob die Verbindung nicht die Zusammensetzung eines gewöhnlichen Acetylderivats besitzt, weil sie in Ammoniak unlöslich ist. Vielleicht komme ich später auf diesen Gegenstand zurück.

---

64. Oskar Widman: Neue Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe.

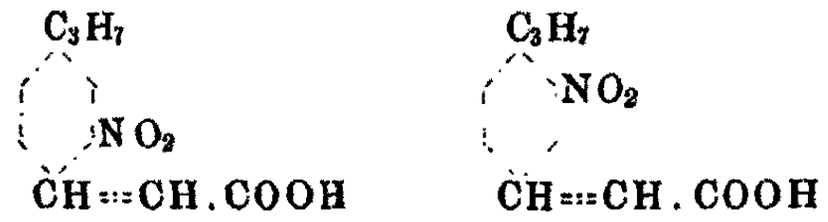
(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie oben erwähnt, tritt bei der Krystallisation des Nitrirungsproductes der Cumenylacrylsäure in den Mutterlaugen nach der Orthonitrocumenylacrylsäure noch eine andere Säure auf. Die gesammelten Mutterlaugen wurden stark concentrirt und abgekühlt. Dabei schied sich eine undeutlich krystallisirte Masse ab, die in Benzol sehr leicht löslich war. Wird indessen die Substanz mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt, so wird sie nach und nach entfärbt, die Löslichkeit wird vermindert und das Krystallisationsvermögen nimmt zu. Schliesslich schmilzt die Verbindung bei 122—123° und krystallisirt in zu

Ballen vereinigten, gelbweissen Nadeln. Bei drei auf einander folgenden Umkrystallisationen aus Benzol blieben der Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften ganz unverändert. Zur Controlle krystallisirte ich dessen ungeachtet den Körper noch einmal, jetzt aber aus Alkohol um, ohne dass ich irgend eine Veränderung wahrnehmen konnte. In reinem Zustande wird die Verbindung von siedendem Benzol oder Alkohol leicht aufgenommen, in kaltem Benzol löst sie sich aber schwer. Deshalb krystallisirt sie auch sehr leicht aus Benzol, während hingegen eine Alkohollösung die Verbindung sehr träge absetzt. Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{13}NO_4$.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	61.54	61.28 pCt.
H_{13}	6.26	5.53 »
N	5.97	5.96 »
O_4	—	27.23 »
		100.00 pCt.

Die neue Verbindung ist folglich mit der Orthonitrocumenylacrylsäure (Schmp. 156°) isomer. Das Metanitroderivat kann sie jedoch nicht sein, weil dieses, wie ich gefunden habe und im nächsten Hefte näher beschreiben werde, in bei 141° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Sie giebt auch eine gelbe Amidosäure (siehe unten), während die Metaamidocumenylacrylsäure farblos ist. In Betreff der Constitution der neuen Säure ist es zunächst klar, dass die Theorie kein neues, in dem Benzolkern substituirtes Isomere neben den zwei beschriebenen Ortho- und Metaderivaten der Cumenylacrylsäure einräumt:



Es bleiben deshalb nur die Möglichkeiten übrig, dass die Verbindung entweder eine Cumenylnitroacrylsäure, $C_3H_7 . C_6H_4 \cdots C_2H . NO_2 \cdots COOH$, ist, oder, was a priori sehr unwahrscheinlich erscheint, dass auch hier Atomverschiebungen innerhalb der Propylgruppe im Spiele sind, d. h. dass bei dem Nitrirungsprocesse die Isopropylgruppe sich zum Theil in normales Propyl umgelagert hat. Um diese Frage zu beantworten, machte ich folgende

Oxydationsversuche.

I. Mit Chamäleon in stark alkalischer Lösung. Die Säure wurde mit der zwanzigfachen Menge Natronlauge von 1.25 spec. Gewicht übergossen und dann die Lösung im Wasserbade erwärmt unter allmählichem Zusatz von concentrirter Kaliumpermanganatlösung,

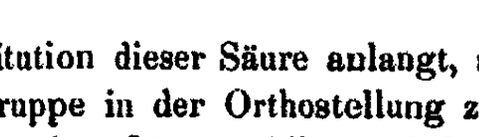
bis die Farbe nach längerem Erhitzen roth blieb. Darauf wurde die Lösung mit Alkohol entfärbt und das Mangansuperoxyd abfiltrirt. Aus dem gelben Filtrat schieden sich beim Ansäuern mit Salzsäure sternförmig gruppirte, farblose, auch in kochendem Wasser äusserst schwer lösliche Nadeln ab, jedoch in ziemlich geringer Menge. Nach dem Abpressen schmolzen sie bei etwa 153° und gaben starke Stickstoffreaction. Nach dem Abfiltriren der Krystalle wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdampfen ein gelbes Oel zurückliess. Dieses Oel wurde in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten und Concentriren im Exsiccator schieden sich aus der wässrigen Lösung kleine Ballen von Krystallen ab. Der Schmelzpunkt lag bei 168°. Nach weiterer Concentration in der Wärme wurde eine neue Portion der Säure als eine rothe, etwas schmierige Krystallmasse erhalten. Diese wurde noch einmal in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirten dann schöne, fast farblose, bei 167° schmelzende, längliche Tafeln mit zugespitzten Enden aus. Diese in Wasser lösliche Säure ist zweifellos nichts anderes, als die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Orthonitroparaoxypropylbenzoësäure.

II. Mit Chamäleon in schwach alkalischer Lösung. Die Säure wurde in der geringsten Menge stark verdünnter Kalilauge gelöst und dazu Kaliumpermanganat in der Kälte zugesetzt. Anfangs wird die Lösung sofort entfärbt und riecht ziemlich stark wie Cuminol, später geht die Entfärbung langsamer von Statten. Nach beendigter Oxydation wurde der Manganniederschlag abfiltrirt. Beim Fällen mit Salzsäure giebt das Filtrat eine Emulsion, die nur sehr langsam erstarrt. Die erstarrte Fällung wurde dann nach Auspressen aus verdünntem Alkohol krystallisirt und schmolz so bei 152—153°. Aus der ersten wässrigen Mutterlauge hatten sich nach 24 Stunden ausgezeichnet schöne, schwach schiefe Tafeln ausgeschieden, die ganz dieselben Eigenschaften, Aussehen und Schmelzpunkt (99°) wie die in dem vorhergehenden Aufsatze beschriebene Orthonitrocuminsäure besassen.

III. Mit Chromsäure. Die Säure wurde auf ganz dieselbe Weise, wie die Orthonitrocumenylacrylsäure (siehe die vorhergehende Mittheilung) mit einer Eisessiglösung der Chromsäure oxydirt. Sobald das Filtrat von dem Chromoxydhydrat mit Salzsäure angesäuert wurde, fiel ein Oel heraus, das bald zu kleinen, kurzen, bei 153—154° schmelzenden Krystallen erstarrte. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung wurde mit Aether extrahirt, bei dessen Abdestillirung ein Oel zurückblieb. Dieses Oel löste sich zum Theil beim Kochen mit Ligroïn, und die Lösung setzte undeutliche, bei 93—94° schmelzende Krystalle ab, die aller Wahrscheinlichkeit nach nur Orthonitrocuminsäure sind.

IV. Mit Salpetersäure oxydirt, giebt die Säure keine fassbare Substanz. Es wird ein gelbes Oel gebildet, das nicht erstarrt, in Ammoniak fast ganz unlöslich ist, davon aber in ein gelbes, unkrystallisirbares Harz übergeführt wird.

Orthonitroparapropylbenzoësäure,



Die bei den 3 ersten Oxydationsversuchen erhaltenen, bei 153° schmelzenden Substanzen, die augenscheinlich denselben Körper darstellen, wurden vereinigt und aus verdünntem Alkohol in der Weise umkrystallisirt, dass das Präparat in kochendem Alkohol gelöst und dann nach dem Erkalten ein Paar Tropfen Wasser zugegossen wurden, wobei der Körper sich in schönen, wohl ausgebildeten, fast farblosen, rhombischen Tafeln oder mehrflächigen Krystallen abscheidet. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung liegt bei 156—157.5°. Die beste Ausbeute wurde im Versuch III erhalten. Eine mit Bleichromat in geschlossenem Rohr ausgeführte Analyse gab:

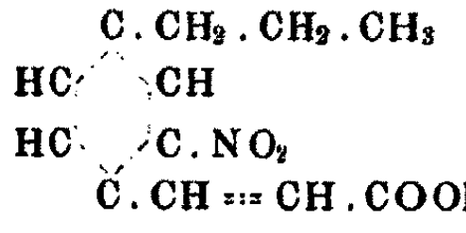
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_4$
C	57.76	57.42 pCt.

Die Wasserstoffbestimmung ging leider verloren, und ich habe wegen Mangels an Material keine neue Analyse ausführen können. Indessen zeigt der Kohlenstoffgehalt wie auch die Bildungsweise deutlich genug, dass hier eine mit der Orthonitrocuminsäure isomere Verbindung vorliegt.

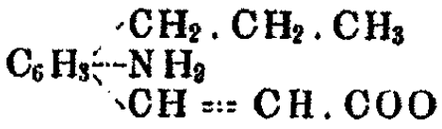
Was die Constitution dieser Säure anlangt, so ist es zunächst klar, dass sie die Nitrogruppe in der Orthostellung zu der Carboxylgruppe enthält, weil sie aus einer Säure gebildet wird, die gleichzeitig bei der Oxydation die Orthonitrocuminsäure (oder Orthonitrooxypropylbenzoësäure) giebt. Dass sie aber eine normale Propylgruppe enthält, erhellt daraus, dass sie, wie der Oxydationsversuch I zeigt, auch nicht in der Hitze mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung ein Oxypropylderivat liefert. Die Constitution ist somit die oben angegebene.

Aus diesen Oxydationsversuchen geht nun hervor, dass die erst beschriebene, bei 122—123° schmelzende Säure nicht eine Cumenylnitroacrylsäure sein kann, dass sie die Nitrogruppe in der Orthostellung zu dem Acrylsäurereste enthalten muss, weil sie bei der Oxydation Orthonitrosäuren giebt, und schliesslich, dass sie eine normale Propylgruppe besitzen muss, da sie, wenn auch nur zum Theil, zu

einem normalen Propylderivat oxydirt wird. Sie ist also eine Orthonitroparapropylzimmtsäure:



Orthoamidoparapropylzimmtsäure,



Die Nitrosäure wurde in Ammoniak gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Eisenvitriollösung versetzt, der Eisenniederschlag abfiltrirt und das blaugrün fluorescirende Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Dabei fiel ein gelber Körper heraus, der in siedendem Alkohol leicht löslich ist und sich daraus in gelben, glänzenden, bei 154 bis 155° C. schmelzenden Nadeln abscheidet. Der Orthoamidocumenylacrylsäure ist die Verbindung zwar sehr ähnlich, schmilzt jedoch um 10° niedriger und besitzt nicht den prächtigen Glanz derselben.

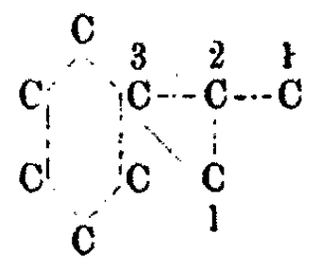
	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_2$
C	70.15	70.24 pCt.
H	7.82	7.32 »

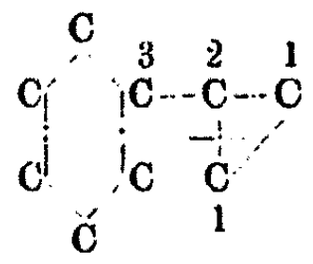
Uebergiesst man diese Amidopropylzimmtsäure mit verdünnter Salzsäure, so geht sie sofort in ein weisses Hydrochlorat über. Dieses löst sich beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten das Salz in weissen, feinen Nadeln wieder absetzt. Lässt man die Lösung indessen einige Stunden bei Siedetemperatur stehen, so wird nichts in der Wärme abgeschieden, und beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat wieder aus. Setzt man aber die Erhitzung mit verdünnter Salzsäure noch viel länger fort, so erhält man schliesslich beim Erkalten eine Verbindung, welche chlorfrei und sowohl in Basen als Säuren unlöslich ist. Der Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und lässt sich am besten aus kochender, 50procentiger Essigsäure umkrystallisiren. Er scheidet sich daraus in feinen, weissen, langen Nadeln ab, die bei 161—162° schmelzen. Leider reichte das Material zu einer Analyse nicht aus, es unterliegt jedoch wohl keinem Zweifel, dass hier ein *n*-Propylcarbostyril, isomer mit dem bei 168—169° schmelzenden Cumostyril (Isopropylcarbostyril) vorliegt. Jenes scheint schwerer als dieses gebildet zu werden.

Theoretische Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Aus den obigen Ergebnissen erhellt, dass bei der einfachen Nitrirung mit rauchender Salpetersäure bei 0° die Isopropylgruppe der Cumenylacrylsäure zum Theil in normales Propyl umgelagert wird. Dieses zeigt aber, dass der Acrylsäurerest CH=CH.COOH, ganz wie die Methylgruppe[1]), eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe beeinflusst, und zwar zur Bildung von normalem Propyl prädisponirt.

Was nun den Mechanismus der Atomverschiebungen innerhalb der Propylgruppe aromatischer Substanzen anlangt, so ist es zunächst klar, dass jede Umlagerung durch eine Sprengung von der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und eine neue Zusammenschliessung von zwei anderen Kohlenstoffatomen bewirkt wird, abgesehen von den Wanderungen der Wasserstoffatome. Diese Reaction kann in zwei verschiedenen Weisen verlaufen. Wenn man das Benzolkohlenstoffatom mit 3, das tertiär gebundene einer Isopropylgruppe mit 2 und die beiden übrigen Kohlenstoffatome derselben Gruppe mit 1 bezeichnet, so kann die Umlagerung in normales Propyl entweder so vor sich gehen, dass die Bindung zwischen 2 und 3 gesprengt und eine neue zwischen 3 und 1 hergestellt wird — oder so, dass eine Bindung zwischen 1 und 2 aufgehoben wird, während sich die beiden Kohlenstoffatome 1 mit einander zusammenschliessen, wie ein Blick auf die folgenden Formeln erkennen lässt:





Die bei der Nitrirung der Cumenylacrylsäure eintretenden Reactionen werfen in der That ein unerwartetes Licht auf diese Frage.

Wie ich oben dargelegt habe, entstehen bei diesem Processe ausser der Orthonitrocumenylacrylsäure auch Paranitrozimmtsäure und Orthonitropropylzimmtsäure. Die Bildung der Paranitrozimmtsäure ist in hohem Grade bemerkenswerth. Die Thatsache, dass durch ein so mässig wirkendes Agens wie kalte Salpetersäure ein Alkylradical vom Benzolkern einer substituirten, aromatischen Substanz abgespalten und durch eine Nitrogruppe ersetzt wird, steht, wie auch Einhorn und Hess hervorgehoben haben, ohne Analogie da. Der Vorgang findet indessen eine handgreifliche Erklärung in der gleichzeitig vor-

---

[1]) Siehe eine der obigen Mittheilungen: Ueber die Propylgruppe in den Cumin- und Cymolreihen.

gehenden Umlagerung der Propylgruppe. In dem Augenblicke, wo die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Isopropylgruppe aufgehoben wird, tritt die Nitrogruppe herein und die Propylgruppe bleibt aussen. Dass die Paranitrozimmtsäure und nicht etwa eine Säure: $C_6H_4\begin{cases}CH.NO_2.CH_3\\CH{=}CH.COOH\end{cases}$ erzeugt wird, beweist, dass die Umlagerung der Propylgruppe in der ersten von den oben angegebenen Weisen stattgefunden hat, d. h. dass die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 gesprengt wird.

Auch ein anderer Fall von Umlagerung der Propylgruppe und zwar in entgegengesetzter Richtung, d. h. von normalem Propyl aus zu Isopropyl ist in dieser Untersuchung constatirt. Die Orthonitropropylzimmtsäure lagerte sich nämlich bei der Oxydation zum Theil in die Orthonitrocuminsäure oder Orthonitrooxyisopropylbenzoësäure um. Dieses Ergebniss bestätigt in ausgezeichneter Weise meinen schon vor zwei Jahren zuerst ausgesprochenen Satz, dass die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt, wenn sie in Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist. Der Verlauf der oben beschriebenen Oxydationsversuche beseitigt übrigens auch den Einwurf gegen denselben Satz, welchen man darin finden könnte, dass sowohl das Paradipropylbenzol als das Parapropylisopropylbenzol bei der Oxydation mit Salpetersäure die normale Propylbenzoësäure und nicht die Cuminsäure ergiebt. Da die Orthonitropropylzimmtsäure in drei verschiedenen Oxydationsprocessen neben der Nitropropylbenzoësäure auch die Nitrocuminsäure (oder die Nitrooxyisopropylbenzoësäure) lieferte, ist es nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Oxydation des Dipropylbenzols gleichzeitig sowohl Isopropyl- als normales Propylderivat entsteht, wenn man auch nicht die Cuminsäure neben der Propylbenzoësäure hat isoliren können. Denn wenn sich Isopropyl gebildet hat, so ist es bei der ausnehmenden Leichtigkeit, mit welcher diese Gruppe sich oxydirt, gerade zu erwarten, dass sie von einem so energischen Oxydationsmittel wie Salpetersäure zerstört wird. Dass sogar das Propylisopropylbenzol keine Cuminsäure giebt, kann eben so wenig befremden, da von den beiden Seitenketten das normale Propyl der Oxydation weniger leicht zugänglich ist als Isopropyl und das letzte folglich zuerst oxydirt wird.

Da es sich nun gezeigt hat, dass der Acrylsäurerest, $-CH=CH.COOH$, zur Bildung von normalem Propyl prädisponirt, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass auch der Propionsäurerest, $-CH_2.CH_2.COOH$, welcher der Methylgruppe noch näher steht, eine ähnliche Wirkung auf eine in Parastellung stehende Propylgruppe ausübt. Es ist darum gar nicht sicher, dass die »Cumenylpropionsäure«, welche Perkin durch Einwirkung von Natriumamalgam auf

die Cumenylacrylsäure dargestellt hat, in der That eine Isopropylgruppe enthält. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich eine Untersuchung dieser Säure und mehrerer ihrer Derivate schon in Angriff genommen. Ich hoffe weitere Mittheilungen darüber in Bälde machen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium, Januar 1886.

---

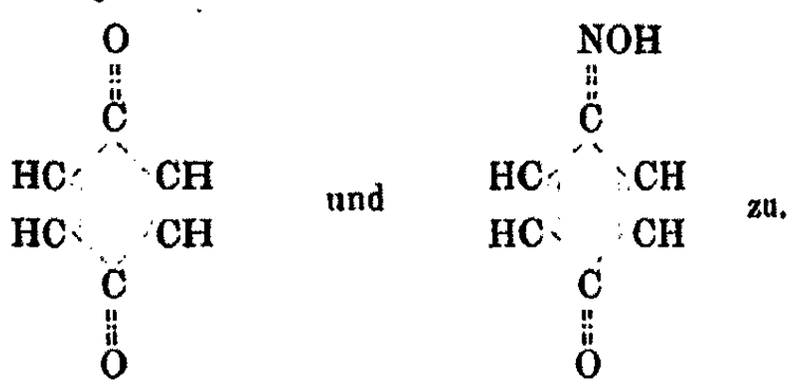
65. Richard Möhlau: Ueber den Nitrosophenolunterchlorigsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut des Polytechnikums zu Dresden.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch die verdienstvollen Arbeiten H. Goldschmidt's und seines Mitarbeiters H. Schmid über die Nitrosophenole, nach welchen dieselben ebensowohl als Hydroxylamin- denn als Chinonderivate aufgefasst werden können, hat sich zugleich die zuerst von Fittig[1]) vertretene Ansicht Bahn gebrochen, nach welcher die Chinone als Diketone mit molekular-ringförmiger Anordnung der Atomgruppen zu betrachten sind.

Im Sinne dieser Anschauungsweisen kommen dem Benzochinon und dem Nitrosophenol der Benzolreihe die Formeln:



zu.

Eine experimentelle Thatsache, welche zu Gunsten der Auffassung des Nitrosophenols als eines Benzochinonoxims spricht, liegt meines Wissens bisher nur in der von H. Goldschmidt[2]) beobachteten Synthese desselben aus Chinon und salzsaurem Hydroxylamin vor.

---

[1]) Diese Berichte VI, 168.

[2]) Diese Berichte XVII, 213.

Ich glaube eine solche in der Existenzfähigkeit und dem Verhalten des

Nitrosophenolunterchlorigsäureesters

erblicken zu dürfen.

Dieser Körper entsteht mit ausnehmender Leichtigkeit, wenn man bei der R. Schmitt'schen Darstellungsmethode des Chinonchlorimids das Paraamidophenol durch das Paranitrosophenol ersetzt.

Zweckmässig operirt man folgendermaassen:

1 g Nitrosophenol wird in der Wärme in 500 ccm Wasser gelöst, die auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte klare Lösung mit 5 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.185 versetzt und nun aus einer Hahnbürette unter Rühren so lange Chlorkalklösung hinzugefügt, bis der Geruch nach unterchloriger Säure deutlich auftritt. Während dessen hat sich die Flüssigkeit unter Gelbfärbung getrübt und ein Haufwerk feiner, gelber Nadeln abgeschieden. Dieselben werden auf dem Filter gesammelt, möglichst schnell ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.2 g und entspricht, wenn man von der Annahme ausgeht, dass die Bildung der Substanz nach der Gleichung:

$$C_6H_4NO_2H + HOCl = C_6H_4NO_2Cl + H_2O$$

erfolgt, der Theorie, welche 1.28 g verlangt.

Wenn man es versucht, den Körper zur weiteren Reinigung umzukrystallisiren, so scheitert man damit an seiner grossen Zersetzlichkeit. Schon an der Luft haucht er fortwährend unterchlorige Säure aus. In Wasser ist er unlöslich, die sonstigen Lösungsmittel, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol nehmen ihn mit Leichtigkeit auf, ohne ihn jedoch ganz unzersetzt wieder auskrystallisiren zu lassen.

Seine Unbeständigkeit liess mich an der erfolgreichen Ausführung einer Elementaranalyse verzweifeln.

Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass die Verbindung, mit Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, aus dieser Jod abscheidet, wählte ich, um mir über ihre Zusammensetzung Aufschluss zu verschaffen, daher den Weg, welchen Traug. Sandmeyer[1]) einschlug, um den Chlorgehalt in dem Aethylunterchlorigsäureester zu bestimmen.

Ich will indessen gleich bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, die Titration mittelst thioschwefligsauren Natriums mit wünschenswerther Schärfe so zu leiten, dass das ausgeschiedene Jod gerade wieder in Lösung ging; ich sah mich vielmehr genöthigt, den Reductionsprocess bis zur Bildung von Amidophenol zu verfolgen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1767. Hrn. Sandmeyer scheint es entgangen zu sein, dass vor ihm schon Hr. R. Schmitt diese Verbindung beobachtet hat (vergl. Journ. f. prakt. Chemie 19, 393).

Unter der Voraussetzung, dass letzterer gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4NO_2Cl + H_6' = C_6H_4\begin{matrix}OH\\ \\ NH_2\end{matrix} + H_2O + HCl$$

verläuft, beansprucht 1 Molekül des Esters 3 Moleküle Wasserstoff.

Die Titration wurde in nachstehender Weise ausgeführt. In 50 ccm Wasser, in welchen 2 g Jodkalium gelöst und die mit 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.185 versetzt waren, wurden 0.2 g frisch bereiteten und möglichst schnell getrockneten Esters eingetragen, der sofort Jodabscheidung veranlasste. Zur gänzlichen Entfärbung und Lösung wurden 74 ccm einer Lösung von thioschwefligsaurem Natrium verbraucht, von welcher 1 ccm = 0.0127 g J = 0.0001 g H entsprach; es waren zur Reduction demnach 0.0074 g H nothwendig.

	Berechnet	Gefunden
H	3.8	3.7 pCt.

Lassen die Bildungsweise, die angeführten Eigenschaften, das Resultat der Analyse kaum noch einen Zweifel an der Natur dieses Körpers als eines Unterchlorigsäureesters des Nitrosophenols, so wird diese Auffassung durch folgendes Verhalten noch weiter gestützt.

Er explodirt, schnell erhitzt, bei ungefähr 70°, dabei einen Chinongeruch verbreitend. Ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure mit ihm zusammengebracht bewirkt denselben Effect. Er zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Auf Amine und Phenole wirkt er lebhaft ein. Alkalien regeneriren Nitrosophenol neben unterchloriger Säure

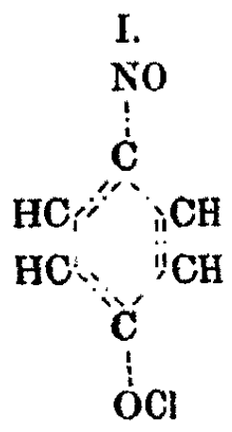
$$C_6H_4NO_2Cl + 2NaOH = C_6H_4NO_2Na + NaOCl + H_2O.$$

Beim Kochen mit durch Schwefelsäure etwas angesäuertem Wasser spaltet er sich in Chinon, Hydroxylamin und unterchlorige Säure

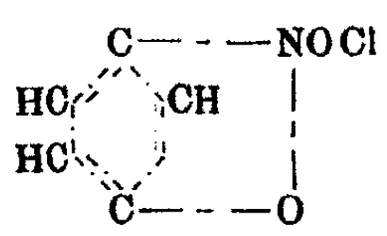
$$C_6H_4NO_2Cl + 2H_2O = C_6H_4O_2 + NH_3O + HOCl.$$

Wie nun ist diese Verbindung constituirt, welches der vier Schemata:

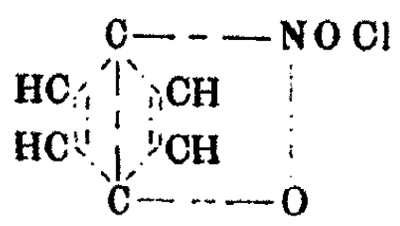
I.



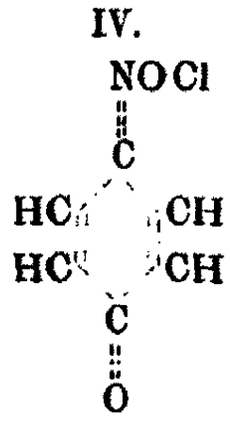
II.



III.



IV.



entspricht ihrer Structur?

Dem Schema I liegt die Auffassung des Nitrosophenols als einer wahren Nitrosoverbindung und der Gedanke zu Grunde, dass mit dem Eintritt der Nitrosylgruppe an Stelle des Parawasserstoffatoms in das Molekül des Phenols das Phenolhydroxyl den Charakter eines Alkoholhydroxyls derart angenommen habe, dass es mit unterchloriger Säure ebenso zu reagiren vermag, wie wir es bei dem Aethylalkohol wahrnehmen. Ist diese Annahme einerseits nicht allzu unwahrscheinlich, so treten ihr doch andererseits auch gewichtige Bedenken entgegen. Denn selbst zugestanden, dass gerade die Anwesenheit der Nitrosylgruppe (in Parastellung) einen derartig modificirenden Einfluss auf die Reactionsweise des Phenols ausübe, so lässt sich doch, um nur eins anzuführen, die oben erwähnte Spaltung des Esters in Chinon u. s. w. auf Grund von Schema I nur gezwungen erklären, während die drei anderen Schemata sowohl die Chinon- als auch die Hydroxylaminbildung in befriedigender Weise zulassen.

Dafür, dass gerade die Oximidogruppe es ist, welche dem Nitrosophenol mit unterchloriger Säure in Reaction zu treten gestattet, spricht aber noch ein anderer Umstand.

Ich habe gefunden, dass das Acetophenonoxim sich mit unterchloriger Säure vereinigt. Ich bin daher der, durch ausgedehntere Untersuchungen, die ich mir hierdurch reserviren möchte, freilich noch zu bestätigenden Ansicht, dass sämmtliche Isonitroso- oder Oximidoverbindungen, das Hydroxylamin selbst nicht ausgeschlossen, Unterchlorigsäureester zu bilden im Stande sind.

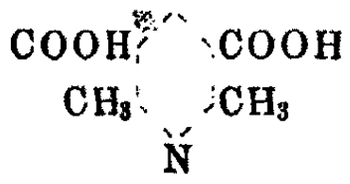
Für die Constitution des Nitrosophenolunterchlorigsäureesters dürfte daher nur noch die Wahl zwischen Schema II, III und IV zu treffen sein, eine Wahl, welche nicht schwer fällt, wenn man sich der Goldschmidt'schen Synthese des Nitrosophenols erinnert und wenn man die Fähigkeit, mit Hydroxylamin unter Bildung von Wasser und Isonitrosokörpern zu reagiren, als eine besondere Eigenschaft ketonartiger Verbindungen betrachtet.

66. A. Hantzsch und L. Weiss: Ueber symmetrische Pyridintetracarbonsäure und $\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäure.

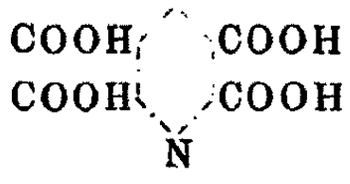
(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den sechs möglichen Pyridindicarbonsäuren ist jedenfalls die $\beta\beta'$-Dicarbonsäure bisher noch nicht erhalten oder richtiger noch nicht als solche erkannt worden. Wir haben es daher unternommen, dieselbe nach einer Methode darzustellen, durch welche zugleich ihre Natur als $\beta\beta'$-Derivat bewiesen wird.

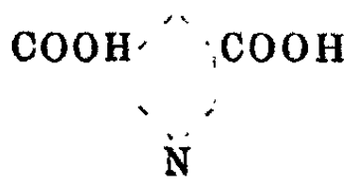
Das Ausgangsmaterial liefert die von Engelmann aus dem Condensationsproduct von Isobutylaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak erhaltene Lutidindicarbonsäure[1]), welche zufolge ihrer Synthese unzweifelhaft eine symmetrische Constitution besitzt:



Dieselbe kann man in die gleichfalls noch nicht isolirte, symmetrische Pyridintetracarbonsäure verwandeln:



Es war nun zu erwarten, dass diese $\alpha\beta\alpha'\beta'$-Tetracarbonsäure ein der $\alpha\beta$-Dicarbonsäure (Chinolinsäure) ganz entsprechendes Verhalten zeigen werde; wie diese bei höherer Temperatur unter Abspaltung des α-Carboxyls Nicotinsäure als Pyridin-β-carbonsäure liefert, so würde jene ganz analog unter Verlust beider $\alpha\alpha'$-Carboxyle die Pyridin-$\beta\beta'$-dicarbonsäure ergeben:



Diese Erwartung ist durch unsere Versuche vollkommen bestätigt worden.

1. Symmetrische Pyridintetracarbonsäure ($\alpha\alpha'\beta\beta'$).

Lutidindicarbonsäureäther wird mit etwas überschüssigem alkoholischen Kali verseift und das bei 140° getrocknete Kalisalz, welches zufolge der Kalibestimmung hinlänglich rein ist (berechnet für

[1]) Ann. Chem. Pharm. 231. 51.

$C_5NH_3(COOK)_2$: K = 28.8, gefunden K = 28.2 pCt.), mit der 4 Molekülen Kaliumpermanganat entsprechenden Menge Chamäleonlösung auf die übliche Weise oxydirt. Die Entfärbung tritt erst nach etwa fünftägigem Erhitzen auf dem Wasserbade ein. Das Filtrat vom Braunstein wird mit Schwefelsäure schwach übersättigt und zunächst die Hauptmenge des Kalis als Sulfat entfernt. Anfänglich wurde die Säure aus der stark schwefelsauren Mutterlauge durch sehr häufig wiederholte Extraction mit Aether gewonnen, in der Meinung, die durch Schwermetallsalze erzeugten Fällungen würden, wie die der Pyridinpentacarbonsäure [1]), kalihaltig sein und so durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff nur zu sauren Kalisalzen führen. Da sich diese Tetracarbonsäure indess nicht so verhält, und da sie andererseits von Aether nur äusserst schwierig und aus wässeriger Lösung unvollständig aufgenommen wird, zerlegt man zweckmässiger das aus dem neutral gemachten Filtrate vom Kaliumsulfat durch Silbernitrat niederfallende, fast ganz unlösliche Silbersalz mit Schwefelwasserstoff. Anfänglich voluminös und amorph, wird es beim Kochen der Flüssigkeit feinkörnig und mikrokrystallinisch. Aus dem Filtrate vom Schwefelsilber entfernt man die sich zuerst ausscheidenden Partien und lässt dann langsam krystallisiren. Die freie Tetracarbonsäure, auf beide Methoden gewonnen, ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Nadeln, schmeckt und reagirt sehr stark sauer und bindet 1 Molekül Wasser, das sie nicht über Schwefelsäure, aber leicht bei 100° verliert.

Ber. für $C_5H(COOH)_4N + H_2O$		Gefunden
H_2O	6.1	6.6 pCt.

Die Analyse der bei 100° resp. 120° getrockneten Säure ergab:

	Berechnet für $C_5H(COOH)_4N$	Gefunden I.	II.
C	39.6	39.8	39.8 pCt.
H	2.6	3.5	3.2 »

Die Säure fällt aus Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen in der Kälte weisse, voluminöse Niederschläge, die beim Erwärmen krystallinisch werden und so gut wie gar nicht löslich sind. Kupfersalze erzeugen beim Kochen eine feinpulverige, hellblaue Fällung, Kalk- und Barytsalze werden von der freien Säure langsam krystallinisch, aber aus ammoniakalischer Lösung sofort amorph gefällt. Im ersteren Falle entstehen saure Salze. Eisenoxydulsalze erzeugen eine blutrothe Färbung, Eisenoxyd- und Quecksilberoxydsalze werden nicht verändert. Näher untersucht wurden:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 215, 62.

Das saure Kalksalz, $C_5H\begin{matrix}(COOH)_2\\(COOCa)_2\end{matrix}N + 2H_2O$, welches feine, glänzende Nadeln bildet und sich in heissem Wasser leicht löst. Bis 150° erhitzt, verliert es 1 Molekül Wasser, das zweite kann ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden.

	Berechnet für $C_9H_3O_8CaN + 2H_2O$	Gefunden I.	II.
Ca	12.2	11.9	12.1 pCt.
$1\,H_2O$	5.8	5.9	5.5 »

Das oben schon erwähnte Silbersalz entspricht der Formel $C_5H(COOAg)_4N + 2H_2O$ und wird bei 110° wasserfrei. Beim Erhitzen bläht es sich sehr stark auf.

Ber. für $C_5H(COOAg)_4N + 2H_2O$		Gefunden
$2\,H_2O$	6.1	6.6 pCt.

Die Analyse des entwässerten Salzes ergab:

	Berechnet für $C_5H(COOAg)_4N$	Gefunden I.	II.
C	15.8	15.9	— pCt.
H	0.1	0.5	— »
Ag	63.2	—	62.5 »

Das Kupfersalz besitzt die Formel $C_5H(COOCu)_4N + 5H_2O$ und ist, wenn einmal ausgefallen, ebenfalls fast vollständig unlöslich.

Ber. für $C_5H(COOCu)_4N + 5H_2O$		Gefunden
C	23.1	22.4 pCt.
H	2.4	2.6 »
Cu	27.0	27.9 »

Ein Chlorhydrat oder ein Platindoppelsalz konnte, wie bei den anderen Tetracarbonsäuren, auf keine Weise erhalten werden.

In der Hitze zeigt die Säure ganz das zu erwartende Verhalten. Schon gegen 120° nimmt das Gewicht der im Thermostaten erhitzten Säure langsam ab, rascher bei 130—140°, und bei 150° entspricht der Gewichtsverlust der wasserhaltigen Substanz genau dem für den Austritt von 1 Molekül Wasser und 2 Molekülen Kohlensäure berechneten von 38.8 pCt. (gefunden 38.8 pCt.). Von nun ab bleibt das Gewicht constant; die Tetracarbonsäure ist vollständig übergegangen in die

2. Symmetrische Pyridindicarbonsäure ($\beta\beta'$).

Die durch Erhitzen der Tetracarbonsäure gewonnene Dicarbonsäure besitzt stets einen Stich ins Graue, den sie auch beim Umkrystallisiren beibehält. Ebenso glatt, aber vollkommen weiss erhält man sie aus ersterer durch Kochen mit Eisessig, ganz entsprechend der Entstehung der Nicotinsäure aus Chinolinsäure. Hierbei ist die zuvor

leicht lösliche Substanz in Wasser äusserst schwer löslich geworden. Man krystallisirt sie daher aus salzsäurehaltigem Wasser, oder noch besser aus Eisessig um. Analyse I entspricht einer durch Erhitzen der Tetracarbonsäure für sich erhaltenen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirten Säure, für Analyse II sind beide Operationen mit Eisessig vorgenommen worden. Auf jeden Fall ist diese Pyridindicarbonsäure krystallwasserfrei.

	Berechnet für $C_5H_3(COOH)_2N$	Gefunden I.	II.
C	50.3	50.0	50.1 pCt.
H	3.0	3.9	3.1 »

Die Säure bleibt beim Erhitzen bis auf 285° vollkommen unverändert, besitzt somit unstreitig von allen Isomeren den höchsten Schmelzpunkt, obgleich derselbe nicht genau bestimmt werden konnte. Erhitzt man sie vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern, so entsteht ein feinkrystallinisches, weisses Sublimat; dasselbe bildet sich auch, wenn man die Dicarbonsäure im Röhrchen analog behandelt, wobei sie zuvor unter Aufschäumen und starker Bräunung schmilzt. In beiden Fällen ist, wie zu erwarten, Nicotinsäure entstanden; Eigenschaften und Schmelzpunkt lassen hierüber keinen Zweifel walten.

Von den Salzen sind die der Schwermetalle meistens unlöslich. Quecksilberoxydul- und Silbersalze geben mit der Lösung der Säure in Ammoniak in der Kälte voluminöse Niederschläge, die beim Kochen dicht und krystallinisch werden; Bleisalze werden schon in der Kälte deutlich krystallinisch, Quecksilberoxydsalze und Zinnsalze feinpulverig gefällt. Das Eisenoxydsalz ist in der Kälte fast weiss, beim Kochen wird es, wohl unter Zersetzung, rothbraun. Kupferacetat erzeugt bisweilen erst nach langem Kochen eine bläuliche Fällung, die, einmal gebildet, so gut wie unlöslich in Wasser ist; die Salze der Erdalkalimetalle werden nicht verändert.

Analysirt wurden:

Das Silbersalz, $C_5H_3(COOAg)_2N$, welches, lufttrocken 1 oder $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthaltend, nach dem Trocknen bei 120° obiger Formel entspricht.

	Berechnet für $C_7H_3Ag_2O_4N$	Gefunden I.	II.
Ag	56.7	56.4	56.6 pCt.

Das Bleisalz, $C_5H_3{<}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}{>}PbN + 2H_2O$, ist deutlich krystallinisch und verliert sein Wasser bei 130°.

	Ber f. $C_7H_3PbO_4N + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	8.8	8.5 pCt.
Pb	50.7	51.1 »

Auch mit Salzsäure und Platinchlorwasserstoff vereinigt sich diese Dicarbonsäure; die betreffenden, gut krystallisirenden Verbindungen werden indess schon durch Wasser zersetzt.

Salzsaures Salz, $C_5H_3(COOH)_2N$, $HCl + 2H_2O$. Beim Lösen der Säure in der gerade hinreichenden Menge kochender Salzsäure erhält man es nach dem Erkalten in glänzenden, nadelförmigen Krystallen; dieselben sind luftbeständig, übergiesst man sie aber mit Wasser, so werden sie sofort trübe, indem die durchsichtigen Nadeln des Chlorhydrates in ein Aggregat mikroskopischer Kryställchen der Säure verwandelt werden. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

	Berechnet für $C_5H_3(COOH)_2N, HCl + 2H_2O$	Gefunden
HCl	15.2	14.9 pCt.

Bei 100° geht mit dem Wasser zugleich sämmtliche Salzsäure fort, so dass die reine Säure zurückbleibt.

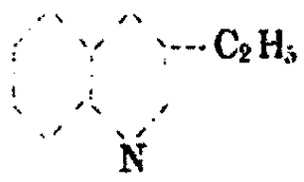
	Berechnet	Gefunden
$HCl + 2H_2O$	30.3	30.4 pCt.

Das Platindoppelsalz erhält man durch Eindampfen der mit überschüssigem Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Dicarbonsäure in orangerothen Nadeln, die ebenfalls durch Wasser die weisse Säure regeneriren. Beim Erhitzen auf 100° bleibt sein Gewicht constant und auch zufolge der Analyse enthält es kein Krystallwasser.

	Berechnet für $(C_5H_3(COOH)_2N, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.4	26.1 pCt.

Durch die in Vorstehendem gegebene Untersuchung der $\beta\beta'$-Dicarbonsäure und ihre glatte Entstehung aus $\alpha\alpha'$-$\beta\beta'$-Tetracarbonsäure scheint uns eine Beobachtung von C. Riedel in einer vor etwa zwei Jahren publicirten Untersuchung[1]) in anderem Sinne gedeutet werden zu müssen; um so mehr, als in dieser, übrigens auch nur vermuthungsweise ausgesprochenen Ansicht allein noch ein Grund gefunden werden könnte, die Natur der Isonicotinsäure als γ-Carboxylpyridin zu bezweifeln.

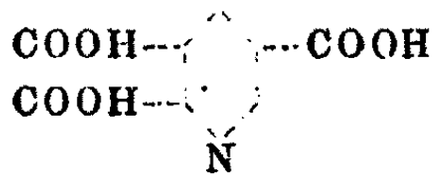
Riedel hat nämlich aus einem β-Aethylchinolin, welchem unzweifelhaft folgende Constitutionsformel zukommt:



zunächst eine Chinolincarbonsäure und sodann eine Pyridintricarbon-

[1]) Diese Berichte XVI, 1613.

säure erhalten, welch' letztere hiernach eben so unzweifelhaft folgendermaassen constituirt ist:



Diese spalte nun gegen 150° Kohlendioxyd ab, erhitze man sie höher, so erstarre sie wieder vollständig, schmelze alsdann selbst bei 275° noch nicht und »dürfte somit in die γ-Pyridinmonocarbonsäure übergegangen sein«, wonach letztere, also die Isonicotinsäure, das Carboxyl nur in der α- oder β-Stellung, nicht aber in der γ-Stellung zum Stickstoff enthalten könne. Zu dieser Vermuthung, dass nämlich Isonicotinsäure entstanden sei, ist Riedel, wie es scheint, nur durch den ausserordentlich hohen Schmelzpunkt der aus α-$\beta\beta'$-Tricarbonsäure entstandenen Säure von niederer Basicität gelangt. In der That zeigen sämmtliche damals bekannten Dicarbonsäuren einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, und eine Analyse konnte wegen mangelnden Materials nicht ausgeführt werden. Es war daher erklärlich, dass die betreffende Säure für die erst über 300° schmelzende Isonicotinsäure angesehen wurde. Da aber unsere $\beta\beta'$-Dicarbonsäure hierin letzterer vollkommen gleicht und auch in ganz analoger Weise aus α-$\beta\beta'$-Tricarbonsäure wie aus $\alpha\alpha'$-$\beta\beta'$-Tetracarbonsäure entstehen muss, so erscheint es nunmehr unzweifelhaft, dass diese vermeintliche Isonicotinsäure $\beta\beta'$-Dicarbonsäure gewesen ist.

Die Beobachtung Riedel's steht daher jetzt nicht mehr im Widerspruch mit den zahlreichen Thatsachen, denen zufolge die Isonicotinsäure der γ-Reihe zugehören muss.

Zürich, den 4. Februar 1886.

67. A. Hantzsch: Zur Isomerie der Pyridindicarbonsäuren.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der in vorangehender Abhandlung beschriebenen β-β'-Dicarbonsäure ist die letzte der sechs zufolge der Theorie existirenden Isomeren bekannt geworden. Für die Mehrzahl der fünf bisher isolirten Dicarbonsäuren steht, vor allem auch in Folge der Untersuchungen von Ladenburg, die relative Stellung der Carboxyle genügend fest; nur für die sogen. Isocinchomeronsäure hatten sich die Verhältnisse so complicirt, dass ich, zugleich veranlasst durch eine soeben erschienene

Mittheilung von Weidel und Herzig[1]), unter vorheriger kurzer Zusammenfassung des Sachverhaltes, auf diese Säure nochmals zurückkommen möchte, zumal jetzt über ihre Constitution endgiltig entschieden werden kann.

Nach der ersten Arbeit genannter Autoren[2]) über die aus Thieröl isolirte und als Isocinchomeronsäure bezeichnete Säure ist sie (p. 825) »trotz scheinbarer kleiner Abweichungen entschieden identisch mit der von Dewar und später von Ramsay untersuchten Pyridendicarbonsäure«, welche auch als α-Pyridindicarbonsäure bezeichnet wird. Die Isocinchomeronsäure zerfällt unter Umständen in Kohlendioxyd und Nicotinsäure; sie konnte daher sammt der mit ihr so bestimmt für identisch erklärten Säure von Ramsay nur α-β'- oder β-β'-Dicarbonsäure sein. An dieser Identität konnte hiernach unmöglich gezweifelt werden, wie dann auch z. B. in Beilstein's Handbuch unter »Isocinchomeronsäure« beide Säuren zusammengefasst worden sind.

Es erhielten nun Epstein und ich bei unseren Untersuchungen über synthetische Pyridinderivate eine Dicarbonsäure, welche sich zufolge ihrer Bildung[3]) und ihres Zerfalls beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Picolinsäure[4]) zweifellos als die α-α'-Dicarbonsäure des Pyridins zu erkennen gab, ausserdem aber auch alle wesentlichen Eigenschaften der Ramsay'schen Säure besass. Ueber dieselbe Säure hatten schon vor uns Ladenburg und Roth einige Mittheilungen gemacht[5]), und sie ebenfalls für höchst wahrscheinlich identisch mit derselben zuerst von Dewar erhaltenen Säure angesehen[6]).

Hierdurch waren Epstein und ich in ein Dilemma gerathen, aus dem wir, ohne in Widerspruch mit einer der Angaben von Weidel und Herzig zu gerathen, nicht herauskommen konnten. Wenn die Isocinchomeronsäure nach genannten Forschern mit der α-Pyridindicarbonsäure von Ramsay identisch ist, so ist sie ebenfalls das α-α'-Derivat, und dann ist die aus ihr erhaltene Nicotinsäure auf zufällige Verunreinigungen der Dicarbonsäure zurückzuführen. Oder, wenn die Nicotinsäure ein wesentliches Spaltungsproduct der Iso-

---

[1]) Wien. Monatsh. VI, 976.
[2]) Wien. acad. Ber. 1879 III, 821.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 231, 32.
[4]) Diese Berichte XVIII, 1746.
[5]) Diese Berichte XVIII, 53.
[6]) Während die Arbeit von Epstein sich im Drucke befand, erhielt ich durch die Güte des Hrn. Ladenburg weitere Angaben über seine $\alpha\alpha'$-Derivate, aus denen ihre Identität mit den von uns erhaltenen viel sicherer hervorging, als dies nach der Darlegung von Epstein erscheinen musste. Da eine entsprechende Berichtigung damals nicht mehr angebracht werden konnte, so sei sie an dieser Stelle nachgetragen.

cinchomeronsäure ist, so kann die Identität der letzteren mit der Ramsay'schen Säure nicht aufrecht erhalten werden. Mit Rücksicht auf die Entschiedenheit der Identitätserklärung beider Forscher in ihrer ersten Mittheilung musste uns die erstere Annahme wahrscheinlicher erscheinen; wir haben uns in diesem Sinne vermuthungsweise ausgesprochen und unsere α-α'-Dicarbonsäure deshalb vorläufig als »synthetische« Isocinchomeronsäure bezeichnet.

Hierdurch veranlasst, erbringen Weidel und Herzig in einer oben bereits citirten zweiten Abhandlung über ihre Dicarbonsäure aus Thieröl in exactester Weise den absolut sicheren Beweis, dass eben diese Isocinchomeronsäure ein selbstständiges Individuum ist, und dass sie vollkommen glatt in Kohlendioxyd und Nicotinsäure zerfällt. Hiernach ist also die Isocinchomeronsäure jedesfalls ein β-Derivat und keinesfalls mit der α-α'-Dicarbonsäure identisch. Hiervon konnte ich mich übrigens auch schon durch einige mir von Hrn. Weidel nach Publication unserer betreffenden Arbeiten freundlichst übersandte Proben seiner Säure und ihres Kupfersalzes überzeugen; bei unmittelbarem Vergleich sind beide Säuren sehr wohl zu unterscheiden. Nicht deutlich geht dagegen aus berührter Abhandlung hervor, welche Stellung die beiden Forscher nunmehr bezüglich der Identitätsfrage einnehmen. Im Gegensatze zu ihrer ersten Abhandlung ist jetzt die Ramsay'sche α-Pyridindicarbonsäure »zu wenig scharf charakterisirt, als dass man sich mit Erfolg auf eine Identificirung einlassen könnte«. Auch sei es ihnen nicht so sehr auf die Identificirung angekommen, als vielmehr auf den Nachweis, dass Ramsay kein Picolin, sondern Lutidin oxydirt habe. Man wird uns zugeben, dass die betreffenden Aeusserungen genannter Herren in der ersten Mittheilung, wo z. B. auf S. 825 »die letzten Zweifel über die Identität beider Säuren beseitigt werden«, mit bestem Willen von einem Dritten nicht in obigem Sinne gedeutet werden konnten. Sodann suchen sie auch jetzt noch die Identität der Ramsay'schen Säure mit der Isocinchomeronsäure, jetzt allerdings unter Reserve, aufrecht zu erhalten, ohne jedoch neue, hierfür sprechende Thatsachen anzuführen. Dem gegenüber sei folgendes bemerkt. Nicht wegen des glatten Zerfalls in Kohlendioxyd und Pyridin bei der Schmelztemperatur oder allein wegen der Uebereinstimmung der Schmelzpunkte hat Epstein die Ramsay'sche Säure mit der α-α'-Säure identificirt; auf diese zwei gar nicht besonders betonten Punkte beschränken sich aber die Einwürfe der Herren Weidel und Herzig im Wesentlichen. Vielmehr fällt Folgendes ins Gewicht. Sowohl Ladenburg und Roth, als auch Epstein und ich beobachteten die schon von Ramsay beschriebenen äusserst zarten langen Nadeln, die sich beim Umkrystallisiren in eine dichtere Modification mikroskopischer Prismen verwandeln; hierin gleicht die Ramsay'sche Säure ebenso sehr der α-α'-Dicarbonsäure, als sie von der

nur in mikroskopisch kleinen Blättchen erhaltenen Isocinchomeronsäure abweicht.

Zink-, Kupfer- und Calciumsalz wurden ebenso ganz in den von Ramsay beschriebenen Formen erhalten; die Hauptgründe für die Identität liegen aber in dem vollständig congruenten Verhalten beider Säuren gegen Phosphorpentachlorid. Beide liefern hierbei Chloride von demselben Schmelz- und vor allem von demselben Siedepunkte. Hierin verhält sich die Isocinchomeronsäure entschieden anders. Weidel und Herzig haben hierbei, obgleich ihnen für die übrigen Versuche stets Gramme von Substanz zur Verfügung standen, nur in Spuren eine »chlorhaltige« Substanz vom Schmelzpunkt 57—59° (früher 59.8°) erhalten. Eine Siedepunktsbestimmung derselben konnten sie nicht ausführen, da sie sich beim Destilliren fast vollständig zersetzte.

Nach dem allen müssen wir daran festhalten, dass die Ramsay'sche α-Pyridindicarbonsäure, mag sie vielleicht auch nicht vollständig rein gewesen sein, doch ein chemisches Individuum repräsentirt, und zufolge aller wesentlichen Eigenschaften mit der $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure übereinstimmt. Aehnlich haben sich auch Ladenburg und Roth ausgesprochen; in gleichem Maasse verliert natürlich die Identificirung derselben von Weidel und Herzig mit der $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure an Wahrscheinlichkeit. Hoffentlich erbringt Ramsay selbst, hierdurch veranlasst, den absolut sicheren Identitätsnachweis.

Ich stehe nicht an, meinem Bedauern selbst Ausdruck zu geben, dass ich nicht durch krystallographische Hilfsmethoden die Verschiedenheit der $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure von der Isocinchomeronsäure habe constatiren lassen; andererseits ist es aber — und hierüber gehen die Entdecker der Isocinchomeronsäure hinweg — mindestens eben so sehr zu bedauern, dass sie in ihrer ersten Publication die Identität derselben mit der Säure von Ramsay so bestimmt behauptet haben, dass aus dieser ersten unrichtigen Auffassung fast nothwendig eine zweite entspringen musste. Denn ohnedem hätten Epstein und ich uns darauf beschränkt, die letzterwähnte Säure einfach für $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure anzusprechen. — Im Uebrigen ist die Klärung dieser Verhältnisse durch die neueste, experimentell äusserst subtile Abhandlung genannter Herren mit Freude zu begrüssen, denn es wird durch sie im Verein mit der vorangehenden Arbeit der letzte tiefer gehende Widerspruch[1])

[1]) Dass die sicher sehr nahe beieinander liegenden Schmelzpunkte der $\alpha\beta$-, $\alpha\beta'$ und $\alpha\alpha'$-Säure nach Weidel's Beobachtung von der Art des Erhitzens etwas beeinflusst werden, wird gewiss einige hier noch bestehende Differenzen erklären. So z. B. haben Voigt und neuerdings auch Voges den Schmelz- resp. Zersetzungspunkt der $\alpha\gamma$-Säure (239—240°), ebenso Epstein und Engelmann der der $\alpha\alpha'$-Säure (236°) stets etwas höher gefunden, als Ladenburg und Roth, die den der ersteren wie Boettinger zu 235°, den der letzteren zu 226° bestimmt haben.

bezüglich der Isomerieverhältnisse der Pyridindicarbonsäuren gelöst. Wenn nach Weidel und Herzig die Isocinchomeronsäure entweder das $\alpha\beta'$- oder das $\beta\beta'$-Derivat ist, so ist sie nach Weiss mit der $\beta\beta'$-Dicarbonsäure keinesfalls identisch, — es bleibt daher für sie nur die $\alpha\beta'$-Stellung der Carboxyle übrig, wofür Hr. Weiss übrigens in Kurzem auch den experimentellen Beweis erbringen wird. Die $\alpha\alpha'$- und die $\beta\beta'$-Dicarbonsäure mit besonderem Namen zu belegen, wie dies Weidel für erstere wünscht, erscheint uns gerade nach der erreichten Ortsbestimmung der Carboxyle zum Stickstoff minder wesentlich; immerhin könnte man vielleicht die $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure als Dipicolinsäure, und die $\beta\beta'$-Dicarbonsäure analog als Dinicotinsäure bezeichnen. Jedenfalls ist also die Constitution der sechs Pyridindicarbonsäuren nunmehr endgiltig festgestellt:

$\alpha\beta$-Säure	= Chinolinsäure,	$\alpha\alpha'$-Säure	= Dipicolinsäure,
$\alpha\gamma$- »	= Lutidinsäure,	$\beta\beta'$- »	= Dinicotinsäure,
$\alpha\beta'$- »	= Isocinchomeronsäure,	$\beta\gamma$- »	= Cinchomeronsäure.

Zürich, den 4. Februar 1886.

68. R. Nietzki und Th. Benckiser: Zur Kenntniss der Krokonsäure und Leukonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Die von Gmelin[1]) vor mehr als 60 Jahren aus den Nebenproducten der Kaliumbereitung dargestellte Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, gehörte bis jetzt noch immer zu den räthselhaften Erscheinungen in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, obwohl durch die Arbeiten von Will[2]) und namentlich von Lerch[3]) die Kenntniss dieser Substanz wesentlich erweitert worden ist.

Wir haben kürzlich[4]) gezeigt, dass die Krokonsäure durch alkalische Oxydation verschiedener sechsfach substituirter Benzolderivate, so des Hexaoxybenzols und der sich von diesem ableitende Oxychinone,

---

[1]) Handbuch der Chemie, 4. Auflage, V, 478.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 118, 177.
[3]) Wiener Akademieber. 45, 721.
[4]) Diese Berichte XVIII, 499 u. 1833.

ferner des Nitroamido- und des Diamidotetraoxybenzols, bildet. An sich ist aber diese Thatsache wenig geeignet, Aufklärung über die Constitution dieser Substanz zu geben, deren Gehalt von 5 oder 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, nach den zahlreichen vorliegenden Analysen, nicht zu bezweifeln ist.

Obwohl das Studium der Verbindung von uns noch nicht abgeschlossen ist, theilen wir unsere bisherigen Versuche schon jetzt mit, um uns das Gebiet einigermaassen zu reserviren.

Vor längerer Zeit hat der russische Chemiker Basarow[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass die Krokonsäure die Tetracarbonsäure des Chinons, also $C_6(COOH)_4O_2$, sei. Es müsste ihr alsdann die verdoppelte Formel $C_{10}H_4O_{10}$ zukommen.

Hr. J. U. Nef[2]), welchem wohl die Basarow'sche Publication entgangen ist, hat kürzlich eine Reihe von Versuchen zur Darstellung dieser Säure angestellt, welche zwar zur Kenntniss einer Anzahl interessanter Substanzen, aber bis jetzt noch nicht zur Chinontetracarbonsäure geführt haben.

Auch uns hat die Verfolgung der an sich sehr verlockenden Idee Basarow's viel Zeit und kostspieliges Material gekostet, wir haben jedoch die Arbeit in dieser Richtung aufgegeben, weil die inzwischen von uns näher studirten Eigenschaften der Krokonsäure sich nicht mit obiger Auffassung in Einklang bringen lassen.

Uebrigens wäre die Bildung einer solchen Säure aus obigen Benzolderivaten schwer zu verstehen und würde eine der seltsamsten Molekularumlagerungen voraussetzen.

Das für die unten beschriebenen Versuche nöthige Material stellten wir durch Oxydation des früher beschriebenen Diamidotetraoxybenzols, nach einem etwas eigenthümlichen Verfahren dar: 1 Theil des salzsauren Diamins wurde mit 4 Theilen Kaliumcarbonat, 60 Theilen Wasser und 3 Theilen gefälltem Mangansuperoxyd etwa eine halbe Stunde gekocht. Aus der abfiltrirten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung fällte Chlorbaryum das schwer lösliche Baryumkrokonat in goldgelben Blättchen.

Wir konnten so 80 pCt. des angewandten Diaminsalzes oder etwa 50 pCt. des in Arbeit genommenen Hydrochinons an krokonsaurem Baryum, $C_5O_5Ba + 3H_2O$, erhalten.

Wir suchten nun zunächst zu ermitteln, ob der Krokonsäure wirklich das verdoppelte Molekül, $C_{10}H_4O_{10}$, zukommt.

Gmelin beschreibt ein saures Kaliumsalz der Säure und ertheilt demselben die Formel:

$$C_5HKO_5 + C_5K_2O_5 + 2H_2O = C_{10}K_3HO_{10} + 2H_2O.$$

[1]) Dict. de Chim. Art. Rhodizonique.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2801.

Gmelin bemerkt jedoch in seinem Handbuche, dass er die Verbindung nur einmal in kleiner Quantität in Händen hatte und ein Irrthum bei der Analyse nicht ausgeschlossen ist.

Wir haben das Salz nach Gmelin's Angaben dargestellt. Es bildet braungelbe, wasserfreie Nadeln, welche sich von dem neutralen Salz durch die dunklere Farbe und einen starken violetten Flächenschimmer unterscheiden. Die Analyse ergab uns jedoch Zahlen, welche scharf zu der Formel C_5HKO_5 führten.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	33.33	33.16	33.47	—	pCt.
H	0.55	0.89	0.71	—	»
K	21.66	—	—	21.44	»

Es liegt mithin von dieser Seite kein Grund vor, die Formel $C_5H_2O_5$ zu verdoppeln.

Für die einfachere Formel spricht ferner die leichte Bildung eines Kalinatronsalzes von der Formel C_5NaKO_5. Dasselbe bildet sich stets, wenn man die Krokonsäure mit natronhaltiger Kalilauge sättigt. Es krystallisirt wasserhaltig in schwefelgelben, rhombischen Blättchen, welche sich beim Trocknen unter Wasserverlust tiefroth färben.

Das reine Kalisalz bildet im wasserhaltigen Zustande rothgelbe Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust hellgelb werden, also gerade die umgekehrte Erscheinung zeigen.

Oftmals krystallisirten beide Salze neben einander, ohne dass ein Zwischenproduct bemerkbar war.

Bei Annahme der verdoppelten Formel wäre die Bildung von drei verschiedenen Kalinatronsalzen möglich. Allerdings schliessen alle diese Thatsachen die Möglichkeit der verdoppelten Formel noch nicht aus.

Die Eigenschaften der Krokonsäure zeigen deutlich, dass dieselbe zu der Klasse der Chinone gehört.

Sie ist stark gelb gefärbt, reagirt auf Anilin unter Bildung roth gefärbter Anilide und lässt sich durch Reductionsmittel in einen farblosen Körper überführen.

Obwohl sie einen stark zweibasischen Charakter besitzt, konnten wir bisher weder Ester noch Acetylderivate daraus erhalten, doch muss bemerkt werden, dass uns dieses bei dem Tetraoxychinon und der Rhodizonsäure bis jetzt auch nicht geglückt ist.

Die aus der Krokonsäure entstehenden Anilide sind schön roth gefärbte krystallinische Körper, welche in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Die Untersuchung dieser Verbindungen, von denen stets mehrere gleichzeitig entstehen, ist noch nicht abgeschlossen, sie hat jedoch ergeben, dass drei Anilinreste, NC_6H_5, drei Sauerstoffatome der Krokon-

säure ersetzen können. Der Umstand, dass alle entstehenden Anilide schwach saure Eigenschaften besitzen, zeigt, dass sich die Substitution nicht, oder doch nur theilweise, auf die Hydroxylgruppen erstreckt.

Erhitzt man das Ammoniaksalz der Krokonsäure mit wässrigem Ammoniak längere Zeit auf 100°, so färbt sich die gelbe Lösung bald braun, und nach einiger Zeit scheiden sich kupferglänzende Nädelchen eines neuen Körpers aus. Dieser Körper bildet im getrockneten Zustande ein schwarzes Pulver, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Da alle Reinigungsmethoden für die Substanz fehlten, konnte man von einer Analyse nur annähernde Resultate erwarten. Dieselbe zeigte, dass hier drei Stickstoffatome in das Krokonsäuremolekül eingetreten waren. Die Zahlen entsprachen einigermaassen der Formel $C_5H_3N_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
C	43.73	44.33	— pCt.
H	2.19	2.02	— »
N	30.64	—	30.10 »

Der niedrige Wasserstoffgehalt des Körpers lässt eine Wasserstoffentziehung durch den Luftsauerstoff, oder vielleicht auf Kosten eines Theils der Krokonsäure, vermuthen. Einem Triimid der Krokonsäure müsste die Formel $C_5N_3O_2H_5$ zukommen, welches 3.8 pCt. Wasserstoff enthalten würde.

Es ist zu vermuthen, dass der Körper ein Derivat der unten beschriebenen Leukonsäure ist, umsomehr, als demselben alle sauren Eigenschaften abgehen, die er beim Vorhandensein von Hydroxylen noch zeigen müsste.

Reductionsproducte der Krokonsäure.

Die stark gelb gefärbte Lösung der Krokonsäure wird durch Reductionsmittel wie Zinnchlorür, schweflige Säure, Zinkstaub, leicht entfärbt. Das farblose Reductionsproduct liess sich jedoch wegen seiner leichten Oxydirbarkeit bis jetzt nicht isoliren. Schweflige Säure wirkt nur in concentrirter Lösung reducirend ein. Die dadurch erhaltene farblose Flüssigkeit bleibt auch beim Verdünnen farblos, beim Erwärmen färbt sie sich jedoch wieder gelb, auch wenn noch ein genügender Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden ist und wird dann beim Erkalten wieder farblos.

Dass in der Wärme eine Rückbildung von Krokonsäure stattfindet, zeigt folgender Versuch:

Versetzt man die durch schweflige Säure entfärbte Krokonsäurelösung mit überschüssigem Chlorbaryum, so entsteht nur ein Niederschlag von Baryumsulfat. Erhitzt man die von diesem abfiltrirte Flüs-

sigkeit, so scheidet sich sofort das sehr charakteristische Baryumkrokonat in citronengelben Blättchen ab, welche auch in der Kälte durch schweflige Säure nicht angegriffen werden.

Wir versuchten nun die Menge der schwefligen Säure, welche zur Ueberführung der Krokonsäure in die farblose Verbindung nöthig ist, durch Zurücktitriren des Ueberschusses mit Jod, zu ermitteln.

Es wurden diese Bestimmungen wesentlich durch den Umstand erschwert, dass verdünnte schweflige Säure auf Krokonsäure nicht reagirt, concentrirt, sich aber mit Jodlösung nicht richtig titriren lässt.

Wir mussten aus diesem Grunde den folgenden Weg einschlagen: Es wurden von einer concentrirten Schwefligsäurelösung 10 ccm abpipettirt, dieses Volum mit der nöthigen Wassermenge verdünnt und durch Titriren mit $^1/_{10}$ Jodlösung der Gehalt der Flüssigkeit bestimmt.

Gleichzeitig wurde etwa 0.1 g trocknes Kaliumkrokonat bis zur Entfärbung mit der gleichen Menge concentrirter Schwefligsäurelösung behandelt und nach dem Verdünnen mit der im ersten Fall angewandten Wassermenge, mit Jodlösung bis zur eben stehenbleibenden Bläuung des Stärkekleisters titrirt.

Da ein Verlust von schwefliger Säure bei dieser Procedur kaum zu vermeiden ist, fielen die Resultate stets etwas zu hoch aus, sie zeigten jedoch mit genügender Schärfe, dass zur Ueberführung der Krokonsäure in den Hydrokörper 2 Wasserstoffatome für das Molekül $C_5H_2O_5$ nöthig sind. Statt 2 Wasserstoffatome wurden 2.2 und 2.18 Wasserstoffatome gefunden. Der Hydroverbindung kommt demnach die Formel $C_5H_4O_5$ zu. Da dieselbe das Hydrochinon der Krokonsäure ist, wollen wir sie als Hydrokrokonsäure bezeichnen, sie ist aber offenbar verschieden von einem Körper, welchen Lerch (l. c.) mit diesem Namen belegte.

Die Hydrokrokonsäure von Lerch entsteht nach den Angaben dieses Forschers durch Behandlung der Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure, und wird von demselben als relativ beständige, stark gefärbte Verbindung beschrieben.

Erhitzt man krokonsaures Kali mit der 8—10fachen Jodwasserstoffsäuremenge (spec. Gew. 1.7) im geschlossenen Rohr oder auch im offenen Kölbchen auf dem Wasserbade, so wird reichlich Jod ausgeschieden und nach mehrstündigem Erhitzen erzeugt Chlorbaryum in der verdünnten sauren Lösung keinen Niederschlag von Baryumkrokonat. Lerch erhielt aus dem Reactionsproduct ein in rothen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz. Auch wir haben diese Verbindung beobachtet. Wie schon Lerch angiebt, geht dieselbe jedoch durch Oxydation an der Luft schnell in krokonsaures Kali über, und wir zogen es deshalb vor, das weit beständigere Baryumsalz darzustellen.

Es wurde zu diesem Zwecke das aus dem Reactionsproduct abgeschiedene Jod durch schweflige Säure entfernt, dabei aber ein Ueber-

schuss der Letzteren möglichst vermieden. Versetzt man die erhaltene gelbe Flüssigkeit mit überschüssigem Chlorbaryum, so scheidet sich zunächst Baryumsulfat aus. Neutralisirt man die von Letzterem abfiltrirte Flüssigkeit genau mit Ammoniak, so fällt ein orangegelbes, flockiges Baryumsalz aus, welches sich von dem Baryumkrokonat durch seine tiefere Färbung, vor Allem aber durch seine leicht Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und Essigsäure unterscheidet.

Zur Reinigung wurde das Salz wiederholt in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt. Da dasselbe, wie die Analyse zeigte, bei dieser Behandlung etwas Baryum verlor, wurde vor der letzten Fällung etwas Chlorbaryum hinzugefügt. Wäscht man den anfangs flockigen Niederschlag mit Wasser, so geht er oft plötzlich in ein tief orangerothes Krystallpulver über, welches dann die leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren vollständig verloren hat. Dass keine chemische Veränderung dabei stattgefunden hat, beweist die Thatsache, dass man durch Zersetzen des Salzes mit Schwefelsäure und Behandeln der abgeschiedenen Säure mit Chlorbaryum und Ammoniak wieder die amorphe, leicht lösliche Modification des Salzes erhält. Da der Körper beim Trocknen im Wasserbade eine wenig ansprechende braune Farbe annimmt, zogen wir es vor, ihn für die Analyse nur über Schwefelsäure zu trocknen.

Die erhaltenen Zahlen liessen auf einen Wassergehalt von 2 Molekülen schliessen.

Lerch ertheilt der diesem Salz entsprechenden Säure die Formel $C_5H_4O_5$.

Obwohl nun die Verbrennungen im offenen Rohr mit Sauerstoff ausgeführt wurden und man bei Anwendung dieser Methode meist nicht zu viel Wasserstoff findet, liess sich der gefundene Wasserstoffgehalt doch kaum mit der Formel $C_5H_2O_5Ba + 2H_2O$ vereinigen. Er deutet vielmehr auf die um 1 Wasserstoff ärmere Formel: $C_{10}H_2O_{10}Ba_2 + 4H_2O$, hin.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_5H_6BaO_7$,	für $C_{10}H_{10}O_{14}Ba_2$	I.	II.	III.	
C	19.04	19.10	19.04	18.87	—	pCt.
H	1.90	1.58	1.66	1.62	—	»
Ba	43.49	43.63	—	—	43.34	»

Ein anderes Salz, welches etwas Baryum verloren hatte und 42.42 Baryum enthielt, ergab 1.74 und 1.68 Wasserstoff, neben 19.41 und 19,44 Kohlenstoff. Der Körper hat nicht die Eigenschaften eines Hydrochinons, denn er ist fast stärker gefärbt als die Krokonsäure.

Wir waren fast geneigt, ihn für das Chinhydron, $C_5H_4O_5 + C_5H_2O_5$ zu halten.

Gegen diese Auffassung spricht jedoch der Umstand, dass sich die Substanz nicht durch Reduction der Krokonsäure mit schwefliger Säure erhalten lässt. Aus einer durch schweflige Säure entfärbten und mit Chlorbaryum versetzten Krokonsäurelösung wird durch Alkalien glatt krokonsaures Baryum abgeschieden. Der Körper geht durch weitere Reduction auch nicht in Hydrokrokonsäure, sondern in eine farblose Substanz über, aus welcher er sich durch Oxydation unverändert wieder erhalten lässt.

Die Wasserstoffaddition scheint sich somit auf eine andere Stelle des Moleküls zu erstrecken, als bei der Hydrokrokonsäure.

Man könnte nun ferner aus der Existenz dieser Verbindung auf die doppelte Krokonsäureformel $C_{10}H_4O_{10}$ schliessen und dann in diesem Molekül drei Paare von Chinonsauerstoffatomen annehmen.

Es muss alsdann aber auffallen, dass zwischen der Krokonsäure und der Hydrokrokonsäure kein intermediäres Product auftritt, und ferner, dass sich kein solches bei der unten beschriebenen Oxydation der Krokonsäure bildet. Die Hydrokrokonsäure müsste auch, dieser Auffassung gemäss, noch eine Chinongruppe enthalten und chinonartige Eigenschaften besitzen.

Durch einige unten mitgetheilte Thatsachen wird es wahrscheinlich, dass die Krokonsäure ausser der Chinongruppe und zwei Hydroxylen noch ein Sauerstoffatom enthält, welches die Rolle eines Ketonsauerstoffs spielt. Die obige Verbindung, welche wir vorläufig zum Unterschied von der wahren Hydrokrokonsäure als Krokonsäurehydrür bezeichnen wollen, könnte eine den Pinakonen analoge Constitution besitzen und durch Vereinigung zweier Krokonsäuremoleküle und Addition von zwei Wasserstoff an beide Ketongruppen entstanden sein.

Die bei der Bildung des Körpers in Freiheit gesetzte Jodmenge lässt übrigens auf eine viel tiefer greifende Reduction der Krokonsäure schliessen.

Vermuthlich erstreckt sich diese zuerst auf die Chinongruppe, dann wird das Hydrür der Hydrokrokonsäure gebildet, welches durch Oxydation in der Luft wieder in Krokonsäurehydrür übergeht.

Thiokrokonsäure.

Unter dem Namen Hydrothiokrokonsäure beschreibt Lerch eine Verbindung, welche er durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrige Krokonsäurelösung erhielt.

Nach unsern Erfahrungen stellt man den Körper am besten dar, indem man in eine warme, mit 2 Molekülen Salzsäure versetzte, ziemlich concentrirte Lösung von krokonsaurem Kali, so lange Schwefelwasser-

stoff einleitet, bis ein bleibender Ueberschuss davon in der Flüssigkeit vorherrscht. Man filtrirt von dem reichlich ausgeschiedenen Schwefel ab und sättigt mit Kalilauge. Die im sauren Zustande nur schwach gelbgefärbte Lösung nimmt beim Uebersättigen eine blutrothe Farbe an und beim vorsichtigen Zusatz von Alkohol krystallisiren lange, granatrothe Nadeln, welche einen grünlichen Reflex zeigen. Beim Umkrystallisiren ändern diese Krystalle ihr Aussehen wenig, namentlich konnten dabei keine Krystalle des durch seine Farbe leicht zu unterscheidenden Kaliumkrokonats beobachtet werden, trotzdem ging der Schwefelgehalt bei jeder Krystallisation herunter und war von anfangs 10 pCt. schliesslich auf 4 pCt. gesunken.

Bemerkenswerth ist, dass die Analyse des Salzes keinen Wasserstoffgehalt ergab.

Dass hier ein zusammenkrystallisirendes Gemenge von krokonsaurem Kali und dem Salz der Thioverbindung vorliegt, beweist das Verhalten gegen Chlorbaryum. Versetzt man die stark angesäuerte Lösung des rothen Kaliumsalzes mit Chlorbaryumlösung, so fällt zunächst ein dunkelgelber Niederschlag aus, welcher der grösseren Menge nach aus krokonsaurem Baryum besteht und nur Spuren von Schwefel enthält.

Stumpft man in der abfiltrirten Lösung die Salzsäure durch essigsaures Natron ab, so scheidet sich das Baryumsalz der Thiosäure in braungelben Flocken aus, welche sich nach einiger Zeit in rothbraune, violettschimmernde Krystalle verwandeln. Dieselben sind in verdünnter Salzsäure fast unlöslich, während sich das amorphe Salz leicht darin löst.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel:

$$C_5 H_4 O_6 S Ba.$$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	18.23	18.15	18.13	—	—	pCt.
H	1.21	1.29	1.21	—	—	»
S	9.72	—	—	9.93	—	»
Ba	41.64	—	—	—	41.36	»

Lerch analysirte das Bleisalz der Verbindung und berechnete aus seinen Analysen für die Säure die Formel $C_5H_4SO_4$.

Berechnet man die in obigem Baryumsalz überschüssigen 2 Sauerstoffatom auf Krystallwasser, so erhält man für dieses die Formel $C_5SO_4Ba + 2H_2O$. Der entsprechenden Säure muss also die um zwei Wasserstoff ärmere Formel $C_5H_2SO_4$ zukommen.

Sie ist mithin eine Krokonsäure, in welcher ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist, und die von Lerch gewählte Bezeichnung

Hydrothiokrokonsäure muss deshalb in »Thiokrokonsäure« umgeändert werden.

Vermuthlich wird bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zunächst eine Hydrosäure gebildet, welche durch Oxydation an der Luft wieder Wasserstoff verliert.

Leukonsäure.

Bereits Gmelin hat die Beobachtung gemacht, dass die gelbe Lösung der Krokonsäuresalze durch oxydirende Agentien, wie Salpetersäure und Chlor, entfärbt wird.

Die hier entstehende Substanz ist von Will und später von Lerch ausführlicher untersucht und von ersterem Forscher mit dem Namen »Leukonsäure« belegt worden, während der Letztere sie als Oxykrokonsäure bezeichnet.

Will hat zuerst nachgewiesen, dass zur vollständigen Entfärbung einer Krokonsäurelösung für jedes Molekül dieser Säure 2 Chloratome nöthig sind.

Seine Versuche sind durch Lerch bestätigt worden, und auch wir haben das gleiche Resultat erhalten.

Beide Forscher beschrieben die Leukonsäure als amorphe, gummiartig eintrockende, farblose Masse.

Wir waren insofern glücklicher, als es uns gelang, die Substanz krystallisirt zu erhalten.

Trägt man feingepulverte, reine Krokonsäure in die 6 — 8fache Menge mit Eis gekühlter Salpetersäure von 1.36 spec. Gewicht ein, so löst sich dieselbe zunächst unter Stickoxydentwicklung und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von kleinen farblosen Nadeln. Dieselben wurden zunächst mit Aetheralkohol und schliesslich mit Aether gewaschen.

Die Substanz besitzt einen süssen Geschmack, sie ist in Wasser ausserordentlich löslich, löst sich schwierig in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Wir konnten sie bisher nur aus Salpetersäure krystallisirt erhalten.

Durch Reductionsmittel wird sie leicht in Krokonsäure, beziehungsweise Hydrokrokonsäure übergeführt.

Erhitzt man sie mit wässeriger, schwefliger Säure bei Gegenwart von Chlorbaryum, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Baryumkrokonat. Auch bei längerem Kochen der wässerigen Leukonsäurelösung wird, obwohl nur in viel geringerer Menge, Krokonsäure gebildet.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz führte zu der Formel $C_5 H_{10} O_{10}$.

	Berechnet	Gefunden
C	26.09	26.19 pCt.
H	4.36	4.30 »

Bei längerem Liegen über Schwefelsäure verliert sie etwa $^1/_2$ Molekül Wasser. Wird die Substanz bei 100° getrocknet, so beträgt der Wasserverlust 1 Molekül (berechnet 7.82 H_2O, gefunden 8.30 H_2O). Die Leukonsäure schmilzt nicht, bei etwa 160° färbt sie sich braun und giebt dann eine starke Reaction auf Krokonsäure.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung $C_5H_3O_5$.

	Berechnet	Gefunden
C	28.30	28.16 pCt.
H	3.77	4.07 »

Die Formel $C_5H_8O_9$ berechnete Will ebenfalls aus den Analysen einiger Salze der Leukonsäure. Auch Lerch gelangte bei der Analyse einer Bleiverbindung zu ähnlichen Resultaten, setzte jedoch in die normale Zusammensetzung dieser Körper einigen Zweifel.

Wir haben die Ueberzeugung gewonnen, dass alle diese Verbindungen keine Salze der Leukonsäure, sondern die eines Zersetzungsproductes derselben sind.

Versetzt man eine wässrige Leukonsäurelösung mit Kalium- oder Natriumcarbonat, so färbt sie sich momentan purpurroth, entfärbt sich jedoch sogleich wieder und lässt einen gelblich weissen Niederschlag fallen. Aehnliche Erscheinungen treten bei der Sättigung mit Barytwasser ein.

Aus diesen Niederschlägen lässt sich aber durch Reduction mit schwefliger Säure keine Krokonsäure mehr erhalten.

Ueberhaupt lässt sich die Leukonsäure nicht mehr in Krokonsäure überführen, wenn sie mit freiem oder kohlensaurem Alkali einmal übersättigt worden war, sie muss durch diese Behandlung also vollständig verändert werden.

Es erinnert diese Eigenschaft an die des gewöhnlichen Chinons. Das Chinon löst sich ebenfalls in freiem, sogar in kohlensaurem Alkali, verändert sich dabei jedoch vollständig und kann durch Säuren aus der Lösung nicht wieder abgeschieden werden.

Wir beabsichtigen später, die Einwirkung der Alkalien auf Leukonsäure weiter zu verfolgen.

Was die Bildung und Eigenschaften der Leukonsäure betrifft, so erinnern diese sehr an das unlängst von uns beschriebene Trichinoyl (die Oxycarboxylsäure von Lerch).

Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht der Formel $C_6H_{16}O_{14}$. Sie entsteht genau auf dieselbe Weise aus der Rhodizon-

säure, $C_6H_2O_4$, wie die Leukonsäure aus der Krokonsäure, $C_5H_2O_5$. Sie wird ferner durch dieselben Reductionsmittel in Rhodizonsäure zurückverwandelt, welche auch die Leukonsäure in Krokonsäure überführen. Wir glaubten aus dem Verhalten des Trichinoyls den Schluss ziehen zu müssen, dass dasselbe aus der Rhodizonsäure durch Verlust der beiden Hydroxylwasserstoffe entsteht und ihm mithin die Formel $C_6O_6 + 8H_2O$ zukommt.

Mit demselben Recht könnte man nun annehmen, dass die Leukonsäure aus der Krokonsäure durch Austritt zweier Wasserstoffatome entsteht und ihr im getrockneten Zustande die Formel $C_5O_5 + 4H_2O$ zukommt. Wir sind nun im Stande, mit Bezug auf die Leukonsäure ein wichtiges Argument für diese Auffassung in Gestalt des unten beschriebenen Hydroxylaminderivats beizubringen.

Auch der oben beschriebene, durch Einwirkung von Ammoniak auf die Krokonsäure entstehende Körper $C_5H_3N_3O_2$ liesse sich ungezwungen als ein Triimid der wasserfreien Leukonsäure: $C_5(NH)_3O_2$, auffassen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Krokonsäure und Leukonsäure.

Wie Victor Meyer zuerst gezeigt hat, wirkt Hydroxylamin auf Körper, welche die Gruppe CO enthalten, derart ein, dass der Sauerstoff dieser Gruppe durch die Isonitrosogruppe, NOH, substituirt wird.

Nach Versuchen von H. Goldschmidt verhalten sich die Sauerstoffatome der Chinone im Allgemeinen dem Ketonsauerstoff analog.

Die Krokonsäure wird in alkalischer Lösung von Hydroxylamin nicht angegriffen, in saurer Lösung reagiren beide Körper jedoch leicht auf einander.

Versetzt man eine wässrige Lösung von krokonsaurem Kalium und der äquivalenten Salzsäuremenge mit salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, ein röthlich gelber Niederschlag aus. Es zeigte sich bald, dass zur vollständigen Umwandelung des Krokonats ein grosser Ueberschuss von Hydroxylaminsalz, nämlich die drei- bis vierfache Menge, nöthig war.

Das entstandene Product ist in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich jedoch leicht in wässerigen Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

Wir fanden bald, dass hier ein Gemenge zweier Körper vorlag, deren Trennung uns viele Schwierigkeiten bereitet hat.

Am Besten gelingt dieselbe auf folgendem Wege: Man übergiesst das Gemenge mit kalter verdünnter Sodalösung. Dabei geht der eine Körper ganz, der andere theilweise in Lösung. Letzterer wird

aber, wenn man bis zur Bildung von Bicarbonat Kohlensäure einleitet, fast vollständig abgeschieden.

Man filtrirt ihn ab, und reinigt ihn durch Auflösen in Alkalilauge, Fällen mit Kohlensäure, nochmaliges Auflösen und schliessliches Fällen mit Salzsäure. Man erhält so einen voluminösen hellgelben Niederschlag, welcher sich beim Waschen mit Wasser in kleine kuglige Krystallaggregate verwandelt.

Die trockene Substanz zersetzt sich bei 172° unter schwacher Verpuffung, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab das überraschende Resultat, dass hier nicht weniger als fünf Stickstoffatome in das Molekül der Krokonsäure eingetreten waren.

Es hätte diese Thatsache zur Annahme von 5 Carbonylgruppen in diesem Molekül führen müssen, wenn die Wasserstoffzahlen nicht für ein derartiges Derivat der Krokonsäure zu niedrig ausgefallen wären.

Durch Substitution von 5 Sauerstoffatomen durch die Gruppe NOH, hätte die Krokonsäure in einen Körper $C_5H_7N_5O_5$ übergehen müssen, während die Analyse scharf auf die um 2 Wasserstoff ärmere Formel $C_5H_5N_5O_5$ hinwies.

	Berechnet für		Gefunden				
	$C_5H_7N_5O_5$	$C_5H_5N_5O_5$	I.	II.	III.	IV.	
C	27.64	27.90	27.75	27.53	—	—	pCt.
H	3.22	2.32	2.49	2.37	—	—	»
N	32.25	32.55	—	—	32.36	32.00	»

Die etwas niedrigen Stickstoffzahlen sind wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass dem Körper noch kleine Mengen von der unten beschriebenen stickstoffärmeren Substanz anhafteten.

Löst man den Körper in Kalilauge und fügt Alkohol hinzu, so scheiden sich braungelbe Flocken eines in hohem Grade explosiven Kaliumsalzes aus, dessen Kaliumgehalt der Formel $C_5H_3K_2O_5N_5$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
K	26.83	27.30 pCt.

Die obige Formel des Körpers führt zu der Vermuthung, dass derselbe nicht ein Derivat der Krokonsäure, sondern ein solches der Leukonsäure sei, und dass hier eine Oxydation der Ersteren stattgefunden hatte.

Wollte man in der Krokonsäure fünf Carbonylgruppen (oder Chinonsauerstoffe) annehmen, so müsste dieselbe frei von Hydroxylen sein, was bei ihrem stark zweibasischen Charakter nicht sehr wahrscheinlich ist.

Ein Versuch, welchen wir mit Leukonsäure anstellten, bestätigte diese Ansicht. Wässerige Leukonsäurelösung scheidet, wenn sie mit

salzsaurem Hydroxylamin einige Tage steht, einen gelben Niederschlag ab, aus dem sich auf die oben angegebene Weise reichliche Mengen des Körpers $C_5H_5O_5N_5$ erhalten lassen. Ausserdem entsteht das unten beschriebene Nebenproduct. Ersterer Körper wurde durch den Zersetzungspunkt 172° sowie durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

	Berechnet	Gefunden
N	32.55	32.15 pCt.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass dieser Körper aus der Leukonsäure durch Eintritt von 5 Hydroxylaminresten für 5 Sauerstoffatome entstanden ist. Wenn ihm demnach die Constitution $C_5(NOH)_5$ zukommt, so muss wohl die Leukonsäure im wasserfreien Zustande die Zusammensetzung C_5O_5 besitzen.

Die Bildung des Körpers aus Krokonsäure ist kaum anders zu erklären, als dass dieser durch das Hydroxylamin Wasserstoff entzogen und letzteres theilweise zu Ammoniak reducirt wird. Es steht diese Annahme in völliger Uebereinstimmung mit einer Beobachtung von E. v. Meyer[1]), dass Hydroxylamin das Anthranol zu Anthrachinon oxydirt, welch' letzteres dann bei weiterer Einwirkung in sein Oxim übergeht.

Kocht man obigen Körper mit concentrirter Kalilauge, so entweicht Ammoniak und in der Lösung befindet sich Krokonsäure nebst einer reichlichen Menge von Cyankalium.

Wenn nun die Reindarstellung der obigen Substanz verhältnissmässig leicht gelang, so bereitete die des zweiten, in den Mutterlaugen verbleibenden Körpers ungleich grössere Schwierigkeiten, und wir sind vorläufig nicht im Stande, über seine Zusammensetzung mit Sicherheit zu entscheiden. Aus der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit schied Salzsäure ein dem vorigen sehr ähnliches Product ab, dessen Stickstoffgehalt auf 4 Stickstoffatome schliessen liess, während der Wasserstoffgehalt für die ebenfalls der Leukonsäure entsprechende Verbindung $C_5(NOH)_4O$ stets zu hoch gefunden wurde. Da es kaum anzunehmen ist, dass die Abscheidung der obigen schwerer löslichen Substanz eine völlig glatte war, so konnte es ebenso gut möglich sein, dass hier ein Gemenge der letzteren mit dem Trioxim der Krokonsäure, $C_5(NOH)_3(OH)_2$, vorlag. Der Zersetzungspunkt dieses Productes lag gegen 160°.

Constitution der Krokonsäure und Leukonsäure.

Aus dem ganzen Verhalten der Krokonsäure geht wohl mit Sicherheit hervor, dass zwei Sauerstoffatome in ihrem Molekül dieselbe

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 29 (II), 494.

Rolle spielen wie die Chinonsauerstoffatome in den aromatischen Chinonen.

Es müssen ferner zwei Hydroxylgruppen in der Krokonsäure angenommen werden, dieselbe gehört deshalb zu der Klasse der Dioxychinone oder Chinonsäuren.

Durch Reductionsmittel lässt sich die Chinongruppe in zwei weitere Hydroxyle überführen, durch Oxydation dagegen verlieren auch die ersteren Hydroxyle ihren Wasserstoff und die Krokonsäure $C_5H_2O_5$ geht in die Leukonsäure C_5O_5 über, welche ebenso wie das entsprechende Benzolderivat C_6O_6 nur als Hydrat bekannt ist.

Dass aber der wasserfreien Leukonsäure wirklich die Formel C_5O_5 zukommt, beweist die Bildung des Oxims $C_5(NOH)_5$.

Wir wollen hier der Einfachheit wegen Keton- und Chinonsauerstoff als identisch betrachten, ohne deshalb in dieser noch unentschiedenen Frage Stellung zu nehmen. Alsdann besteht die Leukonsäure aus fünf Carbonylgruppen, von deren Sauerstoffatomen vier sich wie Chinonsauerstoff verhalten und zwei Chinongruppen (O_2) bilden.

Bei Annahme der verdoppelten Formel $C_{10}O_{10}$ könnten in dem Molekül fünf Chinongruppen vorhanden sein, doch ist diese Formel schon aus manchen oben angeführten Gründen wenig wahrscheinlich, die Bildung eines Oxims $C_{10}(NOH)_{10}$ stände aber doch gar zu sehr ausser dem Bereich des Annehmbaren.

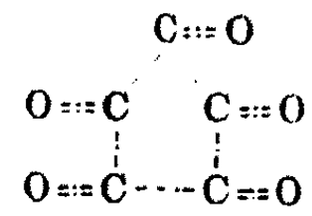
Fasst man das Molekül der Leukonsäure als C_5O_5 auf, so enthält dasselbe ausser den vier Chinonsauerstoffen noch ein Carbonyl, welches hier die Rolle einer alleinstehenden Ketongruppe spielt. Dieselbe muss ebenfalls in der um zwei Wasserstoffatome reicheren Krokonsäure enthalten sein. Vermuthlich ist es das Sauerstoffatom dieser Gruppe, welches in der Thiokrokonsäure gegen Schwefel, in dem Trianilid mitsammt den beiden Chinonsauerstoffen gegen den zweiwerthigen Anilinrest ausgetauscht wird.

Auch bei der Bildung des oben beschriebenen Krokonsäurehydrürs (der Hydrokrokonsäure von Lerch) ist vermuthlich diese Ketongruppe betheiligt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier zwei Krokonsäuremoleküle unter Addition von zwei Wasserstoffatomen zu einer pinakonartigen Verbindung zusammentreten.

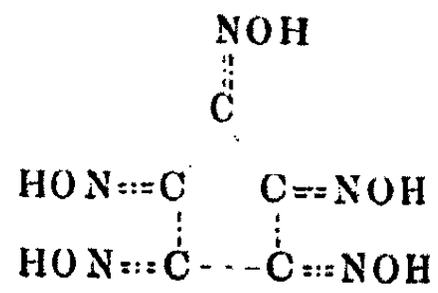
Der Krokonsäure müsste demnach die Constitution $(CO)_3(COH)_2$ zukommen.

So lange man nun aber in den bisher bekannten Chinonen eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome annimmt, kann man sich auch die fünf Kohlenstoffatome der Krokonsäure kaum anders als in ringförmiger Gruppirung denken, denn diese Säure zeigt den scharf ausgeprägten Charakter der hydroxylirten Chinone.

Der Leukonsäure als der einfachsten dieser Verbindungen käme alsdann die Structurformel



zu, während das Oxim derselben die Constitution



besässe.

Die Stellung der Hydroxyle in der Krokonsäure ist vorläufig noch nicht mit Sicherheit festzustellen, doch liegen für dieselbe immerhin einige Indicien vor.

Was nun vorerst die Bildung der Krokonsäure aus den sechsfach substituirten Benzolderivaten betrifft, so ist dieselbe wohl eine der merkwürdigsten Reactionen, welche die organische Chemie aufzuweisen hat.

Es ist allerdings ein ähnlicher Fall, der Abspaltung eines Kohlenstoffatoms vom Benzol, in der Bildung der Carius'schen Trichlorphenomalsäure bekannt.

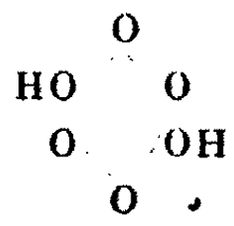
Die Trichlorphenomalsäure ist nach Kekulé und Strecker[1]) eine Trichloracetylakrylsäure, bildet also eine offene Kette, während bei der Krokonsäure eine neue Ringbildung stattzufinden scheint. Am meisten muss es aber auffallen, dass hier die Kohlenstoffabspaltung unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt von statten geht. Es wurden sowohl aus Hexaoxybenzol, als auch aus dem Diamidotetraoxybenzol gegen 70 pCt. der theoretisch möglichen Krokonsäuremenge erhalten.

Während wir früher dabei stets eine reichliche Bildung von Oxalsäure beobachten konnten, liess sich diese bei glatt verlaufenen Processen kaum mehr nachweisen. Aus stickstofffreien Benzolderivaten scheint daher der Kohlenstoff in Form von Kohlensäure abgespalten zu werden. Bei den stickstoffhaltigen (z. B. dem Diamidotetraoxybenzol), tritt dagegen eine bedeutende Menge von Blausäure auf.

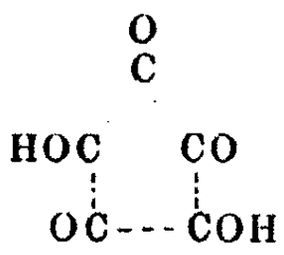
[1]) Kekulé und Strecker, Ann. Chem. Pharm. 223, 170.

Bei der Oxydation des Hexaoxybenzols zu Krokonsäure ist die Rhodizonsäure $C_6H_2O_6$ (Dioxydichinoyl) als Zwischenproduct zu betrachten. Diese Säure bildet bei der Oxydation leicht Krokonsäure, und aus ihrem Molekül muss in letzter Instanz das Kohlenstoffatom abgespalten werden.

Die Rhodizonsäure enthält zwei Chinongruppen und zwei Hydroxyle. Da die eine Chinongruppe die des gewöhnlichen Chinons ist, müssen ihre Sauerstoffatome in der Parastellung stehen, und nach allen vorliegenden Analogien ist wohl auch die Parastellung der zweiten Chinongruppe wahrscheinlich. Es käme ihr demnach folgende Constitutionsformel zu:



Bei der Bildung der Krokonsäure bleiben nun die beiden Hydroxyle bestehen, es muss demnach ein an Chinonsauerstoff gebundenes Kohlenstoffatom durch Oxydation entfernt werden. Der Krokonsäure käme alsdann die nachstehende Constitutionsformel zu:



Wir vermeiden es hier absichtlich, auf die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen in obigen Formeln näher einzugehen, denn es bereitet einige Schwierigkeiten, die Ketonformel der Chinone den üblichen Benzoltheorien anzupassen. Nimmt man in der Rhodizonsäure und Krokonsäure die Chinonsauerstoffe als Ketongruppen an, so muss man sich die am Hydroxyl stehenden Kohlenstoffatome untereinander gebunden denken, während bei Annahme untereinander gebundener Sauerstoffatome diese Formeln sehr viel einfacher werden.

Andererseits könnte wieder in der Thatsache, dass aus der Rhodizonsäure ein Chinonsauerstoff mitsammt dem Kohlenstoffatom entfernt wird, der andere dagegen als alleinstehender Ketonsauerstoff in der Krokonsäure verbleibt, ein neues Argument für die Diketonformel der Chinone gesehen werden.

Wir möchten hier noch einige Bemerkungen über die Körper hinzufügen, welche wir als die Hydrate secundärer und tertiärer Chinone (Di- und Trichinoyle) betrachten, wie die Leukonsäure, die Rhodizonsäure und das Trichinoyl.

Es muss auffallen, dass der Leukonsäure und dem Trichinoyl die sonst für die Chinone so charakteristische Färbung vollständig abgeht.

Allein auch die Rhodizonsäure ist im freien Zustande völlig farblos, obwohl sie stark gefärbte Salze bildet. Sie existirt vermuthlich auch nur als Hydrat, denn sie wird durch Trocknen bei höherer Temperatur vollständig zersetzt. Es scheint demnach die Hydratbildung mit der Existenz mehrerer Chinongruppen zusammenzuhängen.

Wir vermuthen, dass diese Wassermoleküle hier nicht die Rolle von blossem Krystallwasser spielen; sie könnten vielmehr, in ähnlicher Weise wie es von einigen Chemikern in der Mesoxalsäure und dem Chloralhydrat angenommen wird, sich mit je einem Sauerstoffatom zu zwei Hydroxylen verbinden.

Nach dieser Auffassung käme der mit 5 Moleküle Wasser krystallisirenden Leukonsäure die Formel $C_5(OH)_{10}$, dem Trichinoyl die Formel $C_6(OH)_{12} + 2H_2O$ zu.

Mit der Bildung solcher Hydrate steht vielleicht auch die fast allen einfachen Chinonen eigene Alkalilöslichkeit im Zusammenhange. Es könnten durch Einwirkung des Alkali zunächst Salze gebildet werden, welche als Metallderivate solcher Hydroxylverbindungen aufzufassen sind, durch deren leichte Zersetzlichkeit aber ein gänzlicher Zerfall des Chinonmoleküls bewirkt wird.

Wie wir aus dem letzten Hefte der Berichte[1]) ersehen, nimmt Fittig in der Pyrotritarsäure einen Kern mit fünf Kohlenstoffatomen an, welcher mit dem in der Krokonsäure vermutheten ganz ähnlich constituirt ist. Auch in der Pyromekonsäure, der Chelidonsäure und der Cumalinsäure sind ähnliche Gruppirungen wahrscheinlich, doch scheint in diesen Körpern die Ringschliessung durch ein Sauerstoffatom bewirkt zu werden.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3411.

69. Alfred Senier: Zur Geschichte des Cyanurchlorids und der Cyanursäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXI.]

Die neueren Untersuchungen über Cyanursäure und Melamin haben zwar diese beiden Substanzen mit grosser Sicherheit als normale gekennzeichnet, es schien gleichwohl von Interesse, weitere Anhaltspunkte für diese Auffassung zu gewinnen. In dieser Absicht wurde die Einwirkung von Cyanurchlorid auf die Salze verschiedener organischer Säuren einer näheren Prüfung unterworfen.

Essigsaures Natrium. Erhitzt man dieses Salz mit Cyanurchlorid im Einschlussrohr etwa 8 Stunden lang auf 100°, so macht sich beim Oeffnen des Rohres sofort der charakteristische Geruch nach Acetylchlorid bemerkbar. Indem man das Reactionsproduct zunächst mit kaltem Aether, — in welchem sich Acetylchlorid leicht, unangegriffenes Cyanurchlorid schwieriger löst — und alsdann mit heissem Aether behandelte, welcher die letzten Spuren unangegriffenen Cyanurchlorids entfernte, blieb ein gelber Rückstand, der aus cyanursaurem Natrium bestand. In Wasser gelöst liefert dieser Rückstand mit Salzsäure eine krystallinische Säure, welche durch Umwandlung in das Cuprammoniumsalz als Cyanursäure erkannt wurde.

Die Reaction war also ganz anders verlaufen, als man erwartet hatte; man hatte gehofft, auf diese Weise eine acetylirte Cyanursäure zu gewinnen:

$$C_3N_3Cl_3 + 3\,C_2H_3O\,.\,ONa = 3\,NaCl + C_3N_3O_3(C_2H_3O)_3;$$

statt dessen war die Umbildung nach der Gleichung:

$$C_3N_3Cl_3 + 3\,C_2H_3O\,.\,ONa = C_3N_3O_3Na_3 + 3\,C_2H_3O\,.\,Cl$$

von Statten gegangen.

Indem man das in Aether gelöste Acetylchlorid in Säure und schliesslich in ein Silbersalz überführte, fand man bei dem Versuche, dass 22.5 pCt. der theoretischen Menge an Acetylchlorid entstanden war.

Als man das Cyanurchlorid statt auf das Natriumacetat auf das Silbersalz einwirken liess, wurde keine Umsetzung beobachtet. Ebenso wenig gelang es, durch Behandlung von Cyanursäure mit Essigsäureanhydrid bei hoher Temperatur eine Acetylcyanursäure zu gewinnen.

Ameisensaures Natrium wirkte in derselben Weise ein. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein Gas, das sich bei näherer Untersuchung als Kohlenoxyd erwies; der Rückstand enthielt Cyanursäure. Offenbar hatte sich das in erster Linie gebildete Formylchlorid alsbald zersetzt, und die Reaction war folgendermaassen verlaufen:

$$C_3N_3Cl_3 + 3\,HCOONa = C_3N_3O_3Na_3 + 3\,CO + 3\,HCl.$$

Benzoësaures Natrium zeigt ein ganz analoges Verhalten. Während jedoch in den bisher erwähnten Fällen die Umsetzung nur eine partielle war, erhielt ich hier 88 pCt. der theoretischen Menge an Benzoylchlorid:

$$C_3N_3Cl_3 + 3\,C_6H_5COONa = C_3N_3O_3Na_3 + 3\,C_6H_5CO\,.\,Cl.$$

Einwirkung von Cyanurchlorid auf Benzamid. In der Hoffnung zu einem benzoylsubstituirten Melamin zu gelangen, liess ich Cyanurchlorid auf Benzamid einwirken; allerdings war es den gemachten Erfahrungen nach ebenso wahrscheinlich, dass sich hierbei Melamin und Benzoylchlorid bilden würde. Beim Oeffnen der Röhre, welche mehrere Stunden auf 100° erhitzt worden war, liess sich jedoch ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl erkennen. Durch Ausziehen mit Aether wurde in reichlicher Menge eine ölige Substanz erhalten, die sich als Benzonitril erwies, und die durch concentrirte Schwefelsäure leicht in Benzamid übergeführt werden konnte. Der Rückstand in der Röhre war fast reine Cyanursäure; es hatte sich demnach folgende Reaction vollzogen:

$$C_3N_3Cl_3 + 3\,C_6H_5\,.\,CO\,.\,NH_2 = C_3N_3O_3H_3 + 3\,C_6H_5CN + 3\,HCl.$$

Offenbar wirkt hier das Cyanurchlorid ähnlich wie das Phosphorchlorid wasserentziehend auf das Benzamid ein und wird, während es dieses in Benzonitril überführt, selbst durch das entstandene Wasser in Salzsäure und Cyanursäure zerlegt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf cyanursaures Silber.

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, erschien die Abhandlung von J. Ponomarew[1]): »Zur Frage über die Constitution der Cyanursäure«. In dieser Abhandlung beschreibt der Verfasser das Triacetylcyanurat, dessen Darstellung ich bei meinen Versuchen vergeblich angestrebt hatte. Nach dieser eleganten Methode scheint sich das Säurederivat der Cyanursäure mit Leichtigkeit darstellen zu lassen. Ich habe in der That den Ponomarew'schen Versuch mit Benzoylchlorid wiederholt und bin, wie zu erwarten war, zu einem dem Triacetylcyanurat entsprechenden Tribenzoylcyanurat gelangt; wegen der geringeren Reactionsfähigkeit des Benzoylchlorids war es jedoch nöthig, bei höherer Temperatur zu arbeiten.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Benzoylchlorid auf Silbercyanurat gar nicht ein; erhitzt man aber die beiden Substanzen in berechneter Menge 8—10 Stunden lang im Rohr auf 100°, so findet man beim Oeffnen, dass der Geruch nach Benzoylchlorid fast voll-

[1]) Diese Berichte XVIII. 3261.

kommen verschwunden ist. Der Röhreninhalt wird hierauf mit siedendem Chloroform extrahirt und der beim Eindampfen erhaltene, krystallinische Rückstand, welcher etwa 25—30 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt, aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Man erhält so farblose Nadeln von Tribenzoylcyanurat:

$$C_3N_3\begin{matrix}O\cdots C_7H_5O\\O\cdots C_7H_5O\\O\cdots C_7H_5O\end{matrix} = C_{24}H_{15}N_3O_6.$$

Dieser Formel entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C_{24}	288	65.31	65.32	—
H_{15}	15	3.40	3.86	—
N_3	42	9.52	—	10.23
O_6	96	21.77		
	441	100.00		

Der neue Körper, welcher in Chloroform schwer, in Aether unlöslich ist, zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt, da er sich beim Erhitzen zersetzt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er allmählich in Cyanursäure und Benzoësäure, eine Zersetzung, welche im Einschlussrohr bei 100° leicht von Statten geht. Diese Reaction, welche sich, wie Ponomarew beobachtet hat, bei dem Acetylderivat in analoger Weise vollzieht, charakterisirt jene Klasse von Körpern als gemischte Säureanhydride.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass sich Melamin beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid nicht verändert. Auch sind Versuche, durch Wechselwirkung von Cyanurchlorid mit Silbercyanurat oder von Cyanurchlorid mit Melamin zu Körpern zu gelangen, in denen zwei Cyanurringe mit einander verkettet sind, ohne Erfolg geblieben.

70. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

[XII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

I. Ueber einige Umsetzungen des Diazobenzolimids und ähnlicher Verbindungen mit Mineralsäuren.

Das Diazobenzolimid, dessen Constitution nach dem Vorschlage Kekulé's nunmehr durch die Formel $C_6H_5N \begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}$ ausgedrückt wird, habe ich schon vor mehr als 20 Jahren durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Perbromid des Diazobenzols erhalten nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N{=}NBr_3 + 4NH_3 = C_6H_5N_3 + 3NH_4Br.$$

Leider habe ich mich damals mit einer nur sehr flüchtigen Untersuchung desselben begnügen müssen, und namentlich, was seine Umsetzungen anbelangt, so war es nur sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, durch welchen es in Anilin und Ammoniak verwandelt wird, welches ich zur angegebenen Zeit genauer studiren konnte. Neuerdings habe ich jedoch Gelegenheit gehabt, das Studium der Zersetzungserscheinungen dieser Verbindung wieder aufnehmen zu können, und ich möchte mir erlauben, die dabei bis jetzt erhaltenen Resultate hier kurz mitzutheilen.

a) Zersetzung des Diazobenzolimids mit Salzsäure.

In der Kälte wird das Diazobenzolimid selbst von sehr starker Salzsäure durchaus nicht angegriffen. Erhitzt man dasselbe aber mit gewöhnlicher, starker Salzsäure am Rückflusskühler, so wird es nach und nach unter Stickgasentwicklung vollständig gelöst und dabei vollständig in eine Mischung von Ortho- und Parachloranilin übergeführt. Verdampft man nach beendigter Reaction die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade, so hinterbleiben diese Basen, in Form ihrer salzsauren Salze, im Rückstande, aus welchem sie nach bekannten Methoden im freien Zustande erhalten werden können. Ich bemerke übrigens, dass ich mich vorläufig damit begnügt habe, aus dieser Mischung nur das Parachloranilin, welches ich in den bekannten scharf ausgebildeten, rhombischen Prismen erhielt, vollständig rein abzuscheiden, wogegen ich die Gegenwart des Orthochloranilins nur durch qualitative Reactionen nachgewiesen habe.

Was den näheren Verlauf der soeben beschriebenen Reaction anbelangt, so ist bei Berücksichtigung der Constitution des Diazobenzolimids und derjenigen des Chloranilins von selbst verständlich, dass diese nicht in einer einfachen Vertretung von 2 Atomen Stickstoff des Diazobenzolimides durch 1 Atom Salzsäure bestehen kann, sondern es scheint mir vielmehr sicher zu sein, dass sich dieselbe in zwei auf einander folgenden Phasen vollzieht, wie durch folgende Gleichungen versinnlicht wird.

Erste Phase: $C_6H_5N_3 + 2HCl = C_6H_5 . NH_2 + 2N + 2Cl.$

Zweite Phase: $C_6H_5 . NH_2 + 2Cl = C_6H_4Cl . NH_2 + HCl.$

b) Zersetzung des Diazobenzolimids mit Schwefelsäure.

Diazobenzolimid und gewöhnliche, starke Schwefelsäure wirken schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein, weshalb man, zur Erzielung einer ruhigen Umsetzung, genöthigt ist, eine mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure in Anwendung zu bringen. Wird das Diazobenzolimid mit etwa 5 Theilen einer so verdünnten Schwefelsäure längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so wird es nach und nach unter Stickgasentwicklung vollständig in Paraamidophenol. $C_6H_4{<}^{OH\ (1)}_{NH_2\ (4)}$ übergeführt, welches in Lösung geht und daraus, nach genügender Concentration, durch Zusatz von Ammoniak in Freiheit gesetzt werden kann. Nach vollständiger Reinigung wurde dasselbe mit dem aus Paranitrophenol erhaltenen Paraamidophenol direct verglichen, wobei sich beide Verbindungen als identisch erwiesen.

Auch diese Umsetzung kann in ähnlicher Weise wie die zuvor beschriebene, als in zwei auf einander folgenden Phasen sich vollziehend, gedacht werden, nämlich:

Erste Phase: $\underbrace{C_6H_5N_3}_{\text{Diazobenzolimid}} + H_2O = \underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{Anilin}} + 2N + O.$

Zweite Phase: $\underbrace{C_6H_5NH_2}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}} = \underbrace{C_6H_4 . OH . NH_2}_{\text{Paraamidophenol.}}.$

Ich habe es mir angelegen sein lassen, auch noch einige andere dem Diazobenzolimid ähnlich constituirte Verbindungen in ihrem Verhalten gegen Säuren zu prüfen und dabei den obigen ganz entsprechende Resultate erhalten, möchte mich jedoch hier darauf beschränken, nur noch eine einzige der untersuchten Umsetzungen genauer zu erwähnen.

c) Zersetzung des Metadiazobenzoësäureimids mit Salzsäure.

Mit dem Namen Metadiazobenzoësäureimid[1]) habe ich die Säure bezeichnet, welche ich zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf das Perbromid der Diazobenzoësäure dargestellt habe, und welche auch, wie ich mich später überzeugte, beim Zusammenbringen von Metahydrazinbenzoësäure mit salpetriger Säure entsteht. Ihre Constitution entspricht der Formel $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ N_3 \end{cases}$. Wird dieselbe in der oben angegebenen Weise mit Salzsäure zum Kochen erhitzt, so verwandelt sie sich unter Stickgasentwicklung in zwei isomere Chloramidobenzoësäuren. Da diese letzteren ein ganz verschiedenes Verhalten gegen Essigsäure und auch eine sehr ungleiche Löslichkeit in Wasser zeigen, so können sie leicht von einander getrennt werden. Man verdampft zu diesem Zwecke die überschüssige Salzsäure nahezu vollständig auf dem Wasserbade, löst darauf das hinterbleibende Gemisch der salzsauren Salze beider Amidosäuren in Wasser auf, wobei ein braunes, amorphes Nebenproduct ungelöst bleibt, filtrirt und neutralisirt mit Ammoniak. Vermischt man nun das Filtrat mit Essigsäure, so wird die vorhandene schwer lösliche Chloramidobenzoësäure sofort so gut wie vollständig ausgefällt, wogegen die leicht lösliche in der Mutterlauge verbleibt, aus welcher sie nach genügender Concentration durch Zusatz von verdünnter Salzsäure abgeschieden werden kann. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist genügend, um beide vollständig rein zu erhalten.

In kaltem Wasser schwerlösliche Chloramidobenzoësäure.

Sie krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, die selbst von kochendem Wasser nur schwer aufgenommen werden, wogegen sie in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212°. In höherer Temperatur ist sie ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar. Ihr Geschmack ist säuerlich bitter. Sie ist jedenfalls identisch mit der von Hübner und Biedermann[2]) aus Parachlor-*m*-Nitrobenzoësäure erhaltenen Chloramidobenzoësäure und hiernach der Formel $C_6H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ NH_2 & (3) \\ Cl & (4) \end{cases}$ gemäss constituirt.

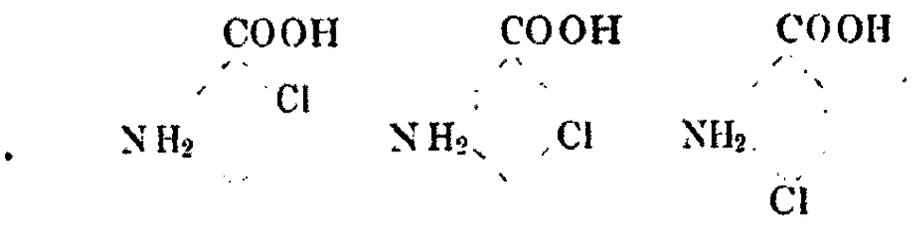
[1]) Vielleicht wäre es zweckmässiger, für diese Verbindung den Namen Triazobenzoësäure zu gebrauchen und in Uebereinstimmung hiermit das Diazobenzolimid als Triazobenzol zu bezeichnen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 257.

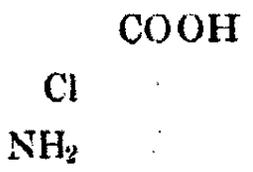
In kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Chloramidobenzoësäure.

Aus heissem Wasser, in welchem sie noch viel leichter löslich ist als in kaltem, schiesst dieselbe in krystallwasserfreien 4—6seitigen weissen Täfelchen, oder auch in kleinen Prismen an, deren Schmelzpunkt bei 185° liegend gefunden wurde. Gegen Alkohol und Aether verhält sie sich wie die zuvor beschriebene Säure. Sie hat viel stärker ausgeprägte saure Eigenschaften als die letztere, was sich daraus ergiebt, dass sie nicht wie diese aus ihren Verbindungen mit Basen durch Essigsäure in Freiheit gesetzt werden kann. Ihr Geschmack ist sauer. Besonders charakteristisch für diese Amidosäure ist die Eigenschaft derselben, sich beim längeren Erhitzen auf wenige Grade über ihren Schmelzpunkt in eine indigoblaue, bis jetzt nicht näher von mir untersuchte Substanz zu verwandeln.

Bezüglich der Constitution dieser bisher noch nicht beobachteten Chloramidobenzoësäure besteht zunächst wohl kein Zweifel, dass auch in ihr die Amidogruppe der Carboxylgruppe gegenüber sich in der Meta-Stellung befinden muss. Bedenkt man aber, dass nach der Kekulé'schen Theorie nur 4 solcher Chlor-*m*-amidobenzoësäuren existiren können, und dass davon 3 schon seit längerer Zeit bekannt sind, nämlich die den Figuren



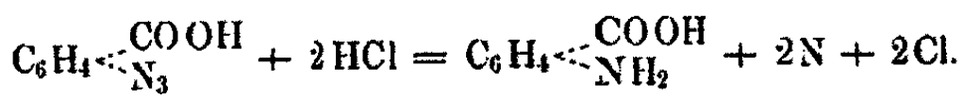
entsprechenden, so ist ohne Weiteres klar, dass diese neue Chloramidobenzoësäure nur nach dem noch nicht beanspruchten Bilde



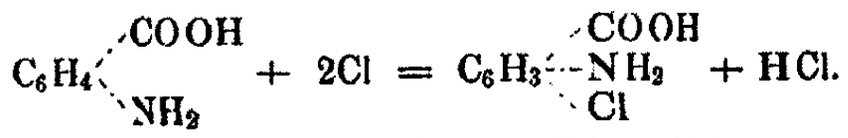
constituirt sein kann.

Die Bildung der beiden beschriebenen Chloramidobenzoësäuren erfolgt, in Uebereinstimmung mit dem oben Gesagten, wahrscheinlich noch folgenden Gleichungen:

Erste Phase:



Zweite Phase:



Metaamidobenzoësäure — Isomere Chloramidobenzoësäuren.

II. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf aromatische Diamidoverbindungen.

Gelegentlich einiger Bemerkungen über das verschiedene Verhalten der aromatischen Diamidoverbindungen gegen salpetrige Säure [1]) habe ich auch angegeben, dass solche Diamidoderivate, in welchen sich die beiden Amidogruppen gegenseitig in der Metastellung befinden, nicht in Diazoverbindungen überführbar seien, sondern dass sie durch die salpetrige Säure sofort in Körper vom Typus des Triamidoazobenzols verwandelt würden. Diese Angabe bedarf, worauf mich auch schon vergangenen Sommer Hr. Caro aufmerksam gemacht hat, einer Berichtigung. Sieht man nämlich darauf, dass die salpetrige Säure stets nur in einem sehr grossen Ueberschusse und in Gegenwart von sehr viel Salzsäure mit sehr kleinen Mengen der Metadiamidoverbindungen zusammentrifft, so lassen sich, wie in dem Nachfolgenden gezeigt werden soll, auch die letzteren, ganz ebenso wie die entsprechenden Paraderivate, ohne Schwierigkeit in diazotirte Körper verwandeln.

Meta-Bidiazobenzolverbindungen (Tetrazobenzolverbindungen).

Zur Darstellung dieser Verbindungen bereitet man sich zunächst eine etwa zweiprocentige Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin, und dann eine andere von reinem salpetrigsaurem Natron, von beiläufig 1.1 spec. Gew. Man fügt nun zu der letzteren ein gleiches Volumen verdünnte Salzsäure von 1.15 spec. Gew. und lässt dann in die Mischung, unter starkem Umrühren, so lange von der Phenylendiaminlösung in einem dünnen Strahle einfliessen, bis das Gemisch eine dunkelgelbe Farbe anzunehmen beginnt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so ist die Reaction als beendet zu betrachten. Leider ist es mir, in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit, noch nicht gelungen, das sich nun in der Lösung befindende salzsaure Metatetrazobenzol im festen Zustande zu erhalten, und ich habe mich deshalb vorläufig mit der Untersuchung seiner Platin- und Golddoppelverbindung begnügen müssen.

Salzsaures Metatetrazobenzolplatinchlorid,

$$C_6H_4\begin{cases}N{=}{=}NCl\\N{=}{=}NCl,\ PtCl_4.\end{cases}$$

Versetzt man die wie oben bereitete Lösung von salzsaurem Tetrazobenzol mit Platinchlorid, so scheidet sich dieses Doppelsalz in gelben, rundlichen, sehr kleinen Blättchen ab, die in kaltem Wasser

[1]) Diese Berichte XVII, 607.

und Alkohol nahezu ganz unlöslich sind und sich beim Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten unter Stickgasentwicklung zersetzen. Im trockenen Zustande für sich erhitzt, verläuft es mit grosser Heftigkeit.

Salzsaures Metatetrazobenzolgoldchlorid.

$$C_6H_4\begin{cases}N=NCl\\N=NCl,\ 2AuCl_3\end{cases}.$$

Es wird in derselben Weise wie das vorige Salz dargestellt und bildet einen explosiven, aus mikroskopisch kleinen, gelben Nädelchen bestehenden Niederschlag.

Was die Umsetzungserscheinungen der Metatetrazobenzolverbindungen anbelangt, so gleichen sie darin sehr den einfachen Diazoverbindungen. Erhitzt man beispielsweise das vorhin beschriebene Platindoppelsalz mit trockener Soda, so zersetzt es sich in ähnlicher Weise wie das Platinsalz des Diazobenzols nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}N=NCl\\N=NCl\end{cases},\ PtCl_4 = C_6H_4Cl_2 + Pt + 4Cl + N_4.$$

Metadichlorbenzol.

Auch in ihrer Fähigkeit, sich mit gewissen Aminen und Phenolen zu Azoverbindungen zu vereinigen, stimmen sie mit den gewöhnlichen Diazoverbindungen vollkommen überein. So entsteht zum Beispiel, wenn man das erwähnte Platindoppelsalz mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylendiamin zusammenbringt, eine schwarbraune, neutrale, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche, kaum krystallinische Substanz von der höchst wahrscheinlichen Formel

$$C_6H_4\begin{cases}N=N-C_6H_4.NH_2\\N=N-C_6H_4.NH_2,\end{cases}$$

wogegen dasselbe bei seiner Einwirkung auf β-Naphtoldisulfosäure einen in Wasser leicht löslichen, gelbrothen Farbstoff liefert, der wohl ohne Zweifel nach der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}N=N-\beta\,C_{10}H_4.OH.(SO_3H)_2\\N=N-\beta\,C_{10}H_4.OH.(SO_3H)_2\end{cases}$$

zusammengesetzt ist.

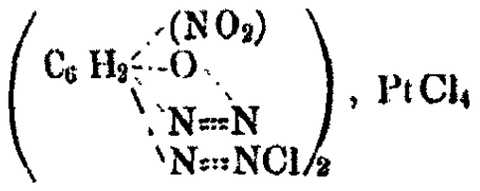
Nach der angegebenen Methode ist es mir leicht gelungen, auch noch einige andere Metadiamidoverbindungen, wie das Metadiamidotoluol (Schmelzpunkt 99°) und das Metadiamidonitrophenol[1]),

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\NH_2\\NH_2\\NO_2\end{cases}$$

in entsprechende Tetrazoverbindungen überzuführen, jedoch liegt es

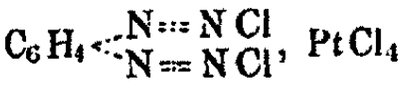
[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 202.

nicht in meiner Absicht, hier näher auf dieselben einzugehen. Bemerken möchte ich nur noch, dass dem Platindoppelsalz des Metatetrazonitrophenols, das in sehr gut ausgebildeten, gelben, sechsseitigen Täfelchen oder Prismen krystallisirt, die Formel



zukommt.

Schliesslich noch einige Bemerkungen über die Diazotirung des Paraphenylendiamins. Führt man diese nach der gewöhnlichen Methode aus, so entsteht, wie ich bereits früher gezeigt habe[1]), vorzugsweise Paraamidodiazobenzol, welchem jedoch, den Untersuchungen[2]) von Nietzki gemäss, mehr oder minder grosse Mengen von Paratetrazobenzol beigemengt sein können[3]). Ganz anders verhält es sich, wenn man die Diazotirung des Paraphenylendiamins der oben gegebenen Vorschrift gemäss bewirkt, indem es dann vollständig in Paratetrazobenzol verwandelt wird. Ich habe das letztere in seine Platindoppelverbindung übergeführt, welche einen explosiven, gelben, krystallinischen Niederschlag bildet, und dieselbe genau nach der Formel



zusammengesetzt gefunden. Mit Soda erhitzt, liefert es vollkommen reines Paradichlorbenzol, dessen Schmelzpunkt bei 54° liegend sich ergab.

Wie das Diazobenzol, so liefert auch das Paratetrazobenzol ein Perbromid, welches in rothgelben, krystallinischen Körnern erhalten

---

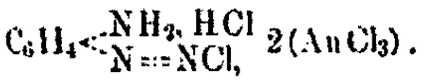
[1]) Diese Berichte XVII, 607.

[2]) Diese Berichte XVII, 1350.

[3]) Handelt es sich darum, aus einem Gemisch von Paraamidodiazobenzol und Paratetrazobenzol das erstere im reinen Zustande abzuscheiden, so führt man beide in ihre Golddoppelsalze über und zersetzt diese dann, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff, durch welche Behandlung die letztgenannte Verbindung sich fast vollständig in flüchtige Producte verwandelt, während das Paraamidodiazobenzol in ein salzsaures Salz übergeführt wird, das beim vorsichtigen Eindampfen seiner Lösung in weissen Nadeln krystallisirt erhalten wird. — Ich möchte diese Gelegenheit auch noch benutzen, darauf aufmerksam zu machen, dass in meiner zuvor citirten Abhandlung eine unrichtige Formel für das Golddoppelsalz des Paraamidodiazobenzols gegeben ist. Dieselbe sollte nämlich



sein, und nicht



wird, und welches beim Eintragen in wässriges Ammoniak in eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, sehr explosive, narkotisch riechende, neutrale Substanz verwandelt wird, die unlöslich ist in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, aus welchem sie in schwach gelblich gefärbten, 4—6seitigen Tafeln oder Prismen krystallisirt, und die ohne Zweifel das dem Diazobenzolimid entsprechende Parabidiazobenzolimid (Hexazobenzol) von der Formel $C_6H_4<^{N_3}_{N_3}$ darstellt. Näheres über diese interessante Substanz werde ich später mittheilen.

---

71. S. Eliasberg: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der Maassanalyse.

[Aus dem unorganischen Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der analytischen Chemie haben seiner Zeit A. Classen und O. Bauer in diesen Berichten[1]) eine Abhandlung veröffentlicht. Dieselben beobachteten die Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefelsäure in alkalischem Wasserstoffsuperoxyd und gründeten unter Anderem hierauf eine Methode zur Bestimmung des Schwefels in allen denjenigen Schwefelmetallen, welche durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas sich auflösen. Diese Methode, welche in letzter Linie auf eine gewichtsanalytische Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure hinausläuft, verlangt infolge dessen ein schwefelsäurefreies Wasserstoffsuperoxyd, welches heute noch einen relativ hohen Handelspreis hat. Erwägt man, dass bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs mit Natriumhydroxyd enthaltendem Wasserstoffsuperoxyd schwefelsaures Natrium entsteht, und dass zur Bildung des letzteren eine bestimmte Menge von Natriumhydroxyd erfordert wird, so kommt man leicht zu dem Schlusse, dass die gewichtsanalytische Methode sich in eine maassanalytische umgestalten lässt. Hierzu braucht man nur das genau neutralisirte Wasserstoffsuperoxyd mit einer gemessenen Menge von Alkali zu versetzen und nach erfolgter Oxydation des Schwefelwasserstoffs den Rest des nicht

[1]) Diese Berichte VI. 1061.

neutralisirten Alkalis mit einer titrirten Säure zurück zu bestimmen. Die gesuchte Schwefelmenge ergiebt sich durch Multiplication der gefundenen Schwefelsäure mit dem Factor 0.3249.

Zur Ausführung des Verfahrens wurde der von Prof. Classen angegebene Apparat[1]) mit der Abänderung benutzt, dass zur Aufnahme des alkalischen Wasserstoffsuperoxyds zwei mit einander verbundene Kölbchen dienten.[2]) Man verfährt in der Art, dass man die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in das Kochkölbchen bringt, die zur Absorption des Schwefelwasserstoffs dienenden Gefässe mit genau neutralisirtem Wasserstoffsuperoxyd theilweise anfüllt, in jedes Gefäss eine abgemessene Menge titrirtes Alkali zugiebt und nun mit der Gasentbindungsröhre verbindet. Man lässt hierauf Salzsäure[3]) in das Kochkölbchen einfliessen, verdrängt die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure oder Wasserstoffgas, sperrt alsdann das Gas ab und erhitzt so lange, bis keine unzersetzte Substanz mehr wahrzunehmen ist. Um das Schwefelwasserstoffgas vollständig in die Absorptionsröhre überzuführen, leitet man wiederum Kohlensäure oder Wasserstoffgas ein und setzt das Kochen noch fort, bis das entweichende Gas auf Bleipapier keine Reaction ausübt. Die ganze Operation nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch. Den Inhalt der Absorptionsgefässe bringt man in ein Becherglas, erhitzt einige Zeit gelinde und titrirt nach dem Erkalten das nicht neutralisirte Alkali zurück. Als Indicator eignet sich am besten das von Lunge empfohlene Dimethylanilinorange, welches bekanntlich gegen Kohlensäure unempfindlich, und auch bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd verwendbar ist.

Analytische Belege.

Angewendet Sb_2S_3	Berechnet S	
0.4660 g	0.1328 g =	28.51 pCt.
0.5471 g	0.1550 g =	— »
0.5128 g	0.1462 g =	— »

Gefunden S		Gefunden Sb_2S_3	
0.1323 g =	28.39 pCt.	0.4640 g =	99.58 pCt.
0.1555 g =	28.42 »	0.5454 g =	99.68 »
0.1454 g =	28.35 »	0.5090 g =	99.44 »

[1]) Classen: Quantitative Analyse, 3. Aufl. Diese Berichte XVI, 1069.

[2]) Die Drechsel'schen Absorptionsflaschen sind hierzu sehr geeignet.

[3]) Um das Ueberdestilliren von Salzsäuregas zu verhüten, darf die anzuwendende Säure eine gewisse Concentration nicht überschreiten. Es eignet sich am besten eine Säure vom spec. Gew. 1.1 mit einem Gehalt von circa 20.24 pCt.

Analyse des unterschwefeligsauren Natriums.

Es war zu erwarten, dass die Methode auch zur Bestimmung der Salze der niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels anwendbar ist, deren Base zur Sättigung der durch Oxydation gebildeten Schwefelsäure nicht ausreicht. Folgende Gleichungen mögen dieses veranschaulichen:

$$Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4H_2O.$$
$$Na_2S_4O_6 + 7H_2O_2 + 3H_2O = Na_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 7H_2O.$$

Die hierauf bezüglichen Versuche haben die Erwartung bestätigt. Zur Analyse des Natriumhyposulfits versetzt man die Lösung desselben in einem Kölbchen mit neutralisirtem Wasserstoffsuperoxyd, giebt eine abgemessene Menge titrirtes Alkali hinzu, und erhitzt gelinde etwa eine halbe Stunde lang. Nach dem Erkalten titrirt man den Ueberschuss von Alkali zurück. Die gefundene Schwefelsäure mit dem Factor 2.5316 multiplicirt, giebt die gesuchte Menge Hyposulfit, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$.

Angewendet $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$	Gefunden $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$
1.0 g	0.9944
1.0 g	0.9962.

Dieselbe Menge nach dem Bunsen'schen Verfahren mittelst Jod bestimmt, ergab 0.9955.

Das Salz war demnach noch etwas feucht, aus welchem Grunde dasselbe zwischen Filtrirpapier getrocknet und nochmals bestimmt wurde. 1.7990 g desselben lieferte 1.7978 g = 99.93 pCt.

Bei der Einfachheit des Verfahrens und der vielfachen Verwerthung des Natriumhyposulfits in der Maassanalyse dürfte dasselbe zur Titerstellung einer Lösung des genannten Salzes Anwendung finden.

Analyse des tetrathionsauren Natriums.

Das zur Analyse benutzte Salz wurde im Wesentlichen nach dem von v. Klobukow[1]) angegebenen Verfahren dargestellt. Die Behauptung, dass unter den von v. Klobukow angeführten Bedingungen, absolut kein trithionsaures Natrium entstehen soll, kann ich nicht bestätigen. Löst man nämlich den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag, welcher zum grössten Theil krystallinisch ist, in wenig Wasser und versetzt mit Alkohol, so entsteht zuerst ein flockiger Niederschlag. Reines trithionsaures Natrium zeigte unter denselben Verhältnissen ein gleiches Verhalten. Filtrirt man von dem flockigen

[1]) Diese Berichte XVIII, 1869.

Niederschlage [1]) ab, so schiessen nach einiger Zeit Krystalle des tetrathionsauren Natriums an.

Zur Analyse des Salzes verfährt man wie beim Hyposulfit.

Angewendet	Gefunden	
0.5911 g	0.5186 g =	87.73 pCt.
0.7048 g	0.6216 g =	86.87 »
0.6071 g	0.5313 g =	87.51 »
0.6980 g	0,6993 g =	87.74 »

Da ich über den Gehalt an Krystallwasser dieses Salzes keine Angaben fand, so wurde das Wasser durch Erhitzen mit Bleichromat und Kupferoxyd im Platinschiffchen in einem Verbrennungsrohre, unter Ueberleiten von trockener Luft und Aufnahme des Wassers in Chlorcalcium, besonders bestimmt. Drei Versuche ergaben 12.31, 12.25 und 12.23 pCt. Wasser. Die Formel $Na_2S_4O_6 + 2H_2O$ verlangt 11.75 pCt. Das Salz enthielt demnach noch etwas hygroscopisches Wasser, infolge dessen auch die obigen Resultate um eine entsprechende Menge zu niedrig ausfielen.

Aachen, den 11. Februar 1886.

---

72. Alex. Classen und Rob. Ludwig: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

(Sechste Mittheilung.)

[Aus dem unorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Gelegentlich einer früheren Mittheilung [2]) ist bemerkt worden, dass die Abscheidung des Arsens durch den electrischen Strom weder aus wässeriger noch aus chlorwasserstoffsaurer oder mit Ammoniumoxalat versetzter Lösung vollständig gelingt. Andererseits war es bisher nicht möglich, aus einer Antimon und Arsen enthaltenden Lösung das Antimon arsenfrei elektrolytisch zu fällen [3]). Neuerdings hat sich gezeigt, dass die Trennung leicht bewerkstelligt werden kann, wenn man dafür Sorge trägt, dass das Arsen in Form von Arsensäure oder einer dieser Oxydationsstufe entsprechenden Verbindung in Lösung sich befindet.

---

[1]) Die Menge desselben ist nur gering, weshalb von einer quantitativen Bestimmung Abstand genommen wurde.

[2]) Diese Berichte XIV, 1630.

[3]) ibid. XVIII, 1110.

Man dampft zur Trennung des Antimons von Arsen das Gemenge beider Metalle oder der vorliegenden Verbindungen derselben mit Königswasser vollständig ein, löst den Rückstand in 2—3 ccm Wasser, fügt soviel einer concentrirten Lösung reiner Natronlauge hinzu, dass etwa 1 g NaOH in der Flüssigkeit enthalten ist, giebt ca. 60 ccm der früher [1]) beschriebenen Schwefelnatriumlösung hinzu und verfährt im Uebrigen genau, wie zur Trennung des Antimons von Zinn angegeben worden ist.

In der vom ausgeschiedenen Antimon abgegossenen Flüssigkeit kann das Arsen wie gewöhnlich bestimmt werden.

Die Resultate einiger Bestimmungen sind folgende:

Angewendet:				Gefunden:		
Sb_2S_3	As_2O_3	Sb_2S_3 pCt.	As_2O_3 pCt.	Sb	Sb_2S_3	Sb_2S_3 pCt.
0.2079	0.1002	67.48	32.52	0.1488	0.2081	67.56
0.2099	0.2035	50.77	49.23	0.1506	0.2107	50.97
0.2011	0.2037	49.68	50.32	0.1436	0.2009	49.62
0.1939	0.2141	47.52	52.48	0.1393	0.1944	47.65
0.2088	0.2860	42.20	57.80	0.1489	0.2083	42.09
0.2054	0.4325	32.20	67.80	0.1470	0.2056	32.23

In gleicher Weise gelingt die Trennung des Antimons von Arsen und Zinn, wenn obige Bedingungen eingehalten werden. Dieselbe empfiehlt sich dann, wenn es nur auf die Bestimmung des Antimons ankommt. Sollen auch Arsen und Zinn bestimmt werden, so ist die vorherige Abscheidung des Arsens nöthig, die mittelst der früher [1]) empfohlenen, von uns vereinfachten Fischer-Hufschmidt'schen Methode bewerkstelligt werden kann.

Angewendet:						Gefunden:		
Sb_2S_3	SnO_2	As_2O_3	Sb_2S_3 pCt.	SnO_2 pCt.	As_2O_3 pCt.	Sb	Sb_2S_3	Sb_2S_3 pCt.
0.2032	0.1455	0.1171	43.62	31.24	25.14	0.1455	0.2035	43.70
0.1773	—	0.2195	32.69	26.83	40.48	0.1265	0.1783	32.89
0.2097	—	0.2972	32.13	22.29	45.58	0.1502	0.2101	32.19
0.1642	—	0.2630	28.67	25.41	45.92	0.1172	0.1639	28.61
0.2005	—	0.3085	30.63	22.23	47.14	0.1439	0.2013	30.75
0.1777	—	0.3115	28.00	22.91	49.08	0.1275	0.1783	28.10

[1]) Diese Berichte XVIII, 1110.

Zur Vervollständigung des früher über die Trennung der Metalle auf elektrolytischem Wege Berichteten theilen wir noch folgende Versuche mit.

Quecksilber lässt sich aus schwach salpetersaurer Lösung mittelst eines Stromes, der am Voltameter 0.5—1 ccm Knallgas liefert, quantitativ abscheiden, wenn man die Einwirkung des letzteren 12—16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur dauern lässt. Aus derselben Lösung gelingt die Trennung des Quecksilbers von den alkalischen Erden, von Chrom und Aluminium, von Nickel, Cobalt, von Eisen, Mangan, Uran, sowie von Cadmium. Man fügt zu der etwa 200 ccm betragenden, wässerigen Lösung der Metallsalze 2 ccm concentrirte Salpetersäure und bewirkt die Ausscheidung des Quecksilbers in erwähnter Weise. Hierauf wäscht man ohne Unterbrechung des Stromes mit kaltem Wasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, behandelt das ausgeschiedene Metall mehrere Male mit absolutem Alkohol und trocknet kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure.

Von Wismuth konnte das Quecksilber auf diese Weise nicht getrennt werden. Beide Metalle scheiden sich gleichzeitig aus der sauren Lösung ab.

Quecksilber von den alkalischen Erden und von Magnesium:

Angewendet:					Gefunden:
BaO	SrO	CaO	MgO	Hg	Hg
0.2340	0.2110	0.1680	0.1660	0.3380	0.3371
—	—	—	—	—	0.3365
0.3510	0.3160	0.2520	0.2500	—	0.3375
—	—	—	—	—	0.3370

Quecksilber von Chrom und Aluminium:

Angewendet:			Gefunden:
Cr_2O_3	Al_2O_3	Hg	Hg
0.1530	0.1070	0.2535	0.2527
—	—	—	0.2530
0.3060	0.2140	—	0.2525
—	—	—	0.2528

Quecksilber von Nickel und Cobalt:

Angewendet:			Gefunden:
NiO	CoO	Hg	Hg
0.1900	0.2000	0.2535	0.2540
—	—	—	0.2532

Quecksilber von Eisen, Mangan und Uran:

Angewendet:				Gefunden:
Fe_2O_3	Mn_2O_3	UO_3	Hg	Hg
0.3060	0.1650	0.2950	0.2335	0.2536
—	—	—	—	0.2530
—	—	—	—	0.2529
—	—	—	—	0.2526
0.1530	0.0830	0.1475	—	0.2528
—	—	—	—	0.2538

Quecksilber von Cadmium:

Angewendet:		Gefunden:
CdO	Hg	Hg
0.3000	0.2240	0.2234
—	—	0.2236
—	—	0.2235
—	—	0.2238

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Wismuths hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. v. Reis in einer früheren Mittheilung[1]) berichtet. Es wurde dabei hervorgehoben, dass die Ausscheidung des Wismuths aus der mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzten salpetersauren Lösung wohl quantitativ gelingt, dass das ausgeschiedene Metall jedoch nicht immer compact genug ist, um es ohne Verlust auswaschen zu können. Es wurde damals für diesen Fall vorgeschlagen, die abgelösten Metalltheilchen auf gewogenem Filter zu sammeln.

Behufs Beseitigung dieses Uebelstandes hat Hr. S. Eliasberg, Assistent am hiesigen chemischen Laboratorium, die Versuche wieder aufgenommen und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Man versetzt das in tarirter Platinschale abgewogene Wismuthsalz mit ca. 10 ccm Kaliumoxalatlösung (1 : 3), erwärmt und setzt nach und nach festes Ammoniumoxalat hinzu bis völlige Lösung eingetreten ist. Dann verdünnt man auf ca. 150 ccm, erhitzt auf 70—80° und lässt unter Beibehaltung dieser Temperatur den elektrischen Strom einwirken. Der letztere muss so schwach sein, dass er am Knallgasvoltameter kaum eine Gasentwickelung verursacht. Als sehr geeignet erwiesen sich zwei Meidinger'sche Elemente, in deren Stromkreis ein Widerstand von ungefähr 60 Ohm eingeschaltet war. Ist die Hauptmenge des Metalls ausgeschieden, so giebt man (nach etwa 16 Stunden) reine Oxalsäure bis zur sauren Reaction hinzu und setzt die Elektrolyse fort. Nach 24 Stunden prüft man einige Tropfen der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff auf Wismuth. Hat man die Ab-

[1]) Diese Berichte XIV, 1626.

wesenheit des letzteren constatirt, so unterbricht man den Strom und wäscht mit Wasser aus. Das ausgeschiedene Metall ist schön krystallinisch und haftet so fest, dass ein Verlust beim Auswaschen nicht zu befürchten ist. Wohl aber hat sich gezeigt, dass die Resultate in Folge partieller Oxydation des Wismuths oft zu hoch ausfallen. Es ist daher sehr empfehlenswerth, in jedem Falle das ausgewaschene Metall in wenig concentrirter Salpetersäure zu lösen, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, und das gebildete Wismuthnitrat durch Glühen in Oxyd überzuführen, eine Operation, welche kaum eine halbe Stunde in Anspruch nimmt und zu recht guten Resultaten führt.

Die im folgenden angeführten Trennungen des Wismuths von Zink, Nickel, Cobalt und Uran sind genau unter denselben Bedingungen ausgeführt worden.

Die Trennung des Wismuths von Eisen ist bisher nicht gelungen, da sich bei Gegenwart des letzteren nur ein kleiner Theil des Wismuths ausscheidet.

Bestimmung des Wismuths:

Angewendet:	Gefunden:
Bi_2O_3	Bi_2O_3
0.1910	0.1918
0.1228	0.1237
0.2039	0.2050

Wismuth von Zink:

Angewendet:		Gefunden:
Bi_2O_3	ZnO	Bi_2O_3
0.1729	0.1114	0.1722
0.2050	0.0972	0.2039

Wismuth von Nickel:

Angewendet:		Gefunden:
Bi_2O_3	NiO	BiO_2
0.1910	0.1775	0.1906
0.1782	0.0865	0.1788

Wismuth von Cobalt und Uran:

Angewendet:			Gefunden:
Bi_2O_3	$UrO_2(NO_3)_2 + 6\,UrO$	CoO	Bi_2O_3
0.2038	0.2070	0.0821	0.2040
0.2983	0.2085	0.0172	0.2985

Aachen, den 11. Februar 1886.

73. C. Liebermann: Ueber Coccerin aus lebender Cochenille.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch das freundliche Entgegenkommen der Herren S. Unger und Kapitän Danielsen in Hamburg bin ich neuerdings in den Besitz von lebender Cochenille, welche sich noch auf der Nährpflanze (Opuntia coccinellifera) befand [1]), gelangt, und dadurch in den Stand gesetzt worden, das von mir in den Handelscochenillen aufgefundene eigenthümliche Wachs [2]) auf dem unpräparirten lebenden Insekt zu constatiren.

Die fleischigen herz- und scheibenförmigen Theile des Cactus erscheinen auf beiden Seiten auf den ersten Blick wie von dichten Schimmelvegetationen bedeckt, unter denen man erst bei genauerer Betrachtung die gleichfalls vollständig weiss überzogenen, ganz regungslosen, weiblichen Cochenilleläuse wahrnimmt. Der anscheinende Schimmel erwies sich aber nicht als solcher, sondern besteht aus in Benzol fast vollkommen löslichen feinen Wachsfäden und Stückchen, welche aus den Wachsdrüsen der Haut der Cochenille hervortreten. Ein besonders deutliches Büschel solcher Fädchen befindet sich meist am Hinterende des Abdomens. Geflügelte männliche Thierchen waren auf den Pflanzen nicht mehr vorhanden, dagegen eine Unzahl kleiner, weisser, eiförmiger, an der Spitze durchbohrter Cokons, aus welcher dieselben ausgeschlüpft waren [3]). Diese Cokons bestanden zu $^3/_4$ ihres Gewichts aus fast reinem Coccerin, nach dessen Fortnahme durch Benzol nur ein ganz dünnes Netz von den Formen des Cokons zurückblieb, in welchem sich zahlreiche Reste der Thierchen befanden. Von den Weibchen genügte es, ein halbes Dutzend mit Benzol zu extrahiren, um das auf denselben befindliche Coccerin nicht allein auf's Schärfste nachzuweisen, sondern es auch ganz rein zu erhalten.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Die Untersuchungsobjecte wurden in der Sitzung der Gesellschaft vorgelegt.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1975.

[3]) Siehe auch: C. Claus: Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschr. 1860, S. 150 und Sitzungsber. d. Gesellsch. z. Beförderung d. Naturwissenschaften zu Marburg 1867, S. 65.

74. C. Liebermann und St. v. Kostanecki: Ueber Oxyanthrachinonsynthesen aus *m*-Oxybenzoësäuren und Benzoësäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Unsere vor Kurzem[1]) mitgetheilte Beobachtung, dass nur die als Derivate der *m*-Oxybenzoësäure (ein OH zum CO_2H = 1 : 3) auffassbaren Oxybenzoësäuren durch Schwefelsäure zu Oxyanthrachinonen condensirt werden, legte uns den Gedanken nahe, zur weiteren Stütze unserer Ansicht nun auch die Condensation der so als brauchbar erkannten Oxybenzoësäuren mit Benzoësäure zu versuchen, da bisher nur ein Fall dieser Art, die von Seuberlich[2]) bewerkstelligte Synthese des Anthragallols[3]) durch Condensation von Benzoësäure mit Gallussäure, vorliegt. Bei der Condensation von Benzoësäure mit *m*-Oxybenzoësäure war die Bildung von Monooxyanthrachinonen, und zwar der beiden bekannten Isomeren, zu erwarten und wir durften hoffen, hierbei vielleicht auf eine bessere Darstellungsmethode des bisher so schwer zugänglichen Erythrooxyanthrachinons zu stossen.

Der Versuch hat nun zwar gezeigt, dass die beiden Monooxyanthrachinone in der That entstehen; aber da sich hierbei auch gleichzeitig die aus der Condensation zweier Moleküle *m*-Oxybenzoësäure entstehenden drei isomeren Dioxyanthrachinone bilden, so bietet die Trennung dieser zahlreichen einander sehr ähnlichen Reactionsproducte sehr grosse Schwierigkeiten dar.

Zur Ausführung der Reaction wurde so verfahren, dass 60 g Metaoxybenzoësäure mit 120 g Benzoësäure, 1200 g concentrirter Schwefelsäure und 120 g Wasser 10 Stunden auf 180—200° erhitzt wurden. Durch Eingiessen in Wasser werden die Reactionsproducte gefällt, und die in starkem Ueberschuss angewendete Benzoësäure und ein Rest von Oxybenzoësäure durch Auskochen mit Wasser entfernt. Die rückständigen Oxyanthrachinone werden darauf durch Auskochen mit Barytwasser und mehrfache Wiederholung dieser Operation systematisch in 3 Theile zerlegt; ungelöst bleibt das Baryumsalz des Anthrarufins, während von den als Barytsalzen in die kochende Lösung gegangenen Substanzen das Erythrooxyanthrachinonbaryum beim Erkalten grösstentheils ausfällt, und nur Anthraflavinsäure, Metabenzbioxyanthrachinon und Oxyanthrachinon in Lösung bleiben. Die

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2132.

[2]) Diese Berichte X, 38.

[3]) Die vor Kurzem von uns erwähnte beizenfärbende Eigenschaft dieser Verbindung ist, wie wir nachträglich finden, bereits früher von Bourcart (Soc. Chem. Ind. Vol. III, p. 140) mitgetheilt worden.

letzteren drei Verbindungen werden, nachdem sie durch Salzsäure gefällt und getrocknet sind, durch Benzol getrennt, welches nur Metabenzbioxyanthrachinon und Oxyanthrachinon löst, Anthraflavinsäure aber vollständig ungelöst lässt. Zur Scheidung von Oxyanthrachinon und Metaoxybenzbioxyanthrachinon in dem in Benzol löslichen Antheile wurde der Verdunstungsrückstand des letzteren sublimirt und mehrfach so aus Alkohol umkrystallisirt, dass stets ein Theil des Materials in der Mutterlauge blieb. Eine eigentliche Trennungsmethode ist dies nicht, da das Metabenzbioxyanthrachinon nur wenig löslicher als das Oxyanthrachinon ist, dem es allen üblichen Lösungsmitteln gegenüber fast ganz gleicht. Aber da die früheren Untersuchungen von Schunk und Römer die Bildung nur geringer Mengen Benzbioxyanthrachinon erwarten liessen, durften wir hoffen, letzteres auf dem angeführten Wege in den Mutterlaugen fortzuschaffen.

Da unser Interesse bei dem Condensationsversuch hauptsächlich darauf gerichtet war, festzustellen, dass sich neben den bekannten Dioxyanthrachinonen auch beträchtliche Mengen der beiden isomeren Monooxyanthrachinone durch Condensation von *m*-Oxybenzoësäure mit Benzoësäure bilden, so konnten wir von der nicht ganz vollkommen erreichten Trennung der Verbindungen absehen, welche im Uebrigen alle von ihnen angegebenen Eigenschaften zeigten. Da ferner die Monooxyanthrachinone 75 pCt., die begleitenden Dioxyanthrachinone aber 70 pCt. Kohlenstoff enthalten, so war in der Elementaranalyse des Gemisches ein Mittel gegeben, die Anwesenheit wie den Grad der Reinheit der Monooxyanthrachinone zu erkennen.

Für das so möglichst gereinigte Monooxyanthrachinon wurden

	Gefunden
C	73.52 pCt.
H	3.64 »

woraus sich etwa 80 pCt. Oxyanthrachinon auf 20 pCt. Benzbioxyanthrachinon berechnen.

Die Trennung dieser beiden Verbindungen gelang indessen vollständig mittelst der Acetylverbindungen, welche sich in Alkohol sehr ungleich löslich erwiesen. Acetylmonooxyanthrachinon ist in heissem Alkohol sehr leicht, Diacetylbenzbioxyanthrachinon schwer löslich.

Acetylmonooxyanthrachinon krystallisirte in den charakteristischen, sehr hellgelben Nadeln, die bei 155°, einige Grade unterhalb des früher für die reine Substanz angegebenen Schmelzpunktes 158°, schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)$
C	71.52	72.18 pCt.
H	3.95	3.76 »

Das davon getrennte:

Diacetylbenzbioxyanthrachinon krystallisirte in glänzenden, rhombischen Blättchen, schmolz entsprechend Schunk und Römer's Angaben bei 199° und ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$
C	66.71	66.67 pCt.
H	3.78	3.70 »

Das Erythrooxyanthrachinon wurde aus dem in die heisse Barytlösung übergegangenen und beim Erkalten wieder ausgefallenen Antheil der obigen Baryumsalze durch Säure gefällt, sublimirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es war frei von Anthrarufin, wie sich spectroskopisch leicht nachweisen liess. Bei der Analyse ergab es:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_3$
C	74.01	75.00 pCt.
H	4.35	3.60 »

Von 60 g angewendeter Oxybenzoësäure wurden in obigem Versuch etwa 20 g roher Oxyanthrachinone erhalten. Die relativen Mengen der einzelnen Dioxyanthrachinone entsprachen den von Schunk und Römer darüber gemachten Angaben. Anthraflavinsäure ist stets das vorwaltende Product. Die einzelnen Verbindungen vertheilen sich im reinen Zustande etwa so, dass 7 g Anthraflavinsäure, 3 g Oxyanthrachinon, 2 g Metabenzbioxyanthrachinon und je 1 g Anthrarufin und Erythrooxyanthrachinon erhalten werden können.

Einen weiteren Aufschluss über die Condensationsfähigkeit der *m*-Oxybenzoësäuren mit Benzoësäure und einen leichteren Erfolg stellte die Anwendung von *sym*-Dioxybenzoësäure in Aussicht, weil zwischen ihr und der Benzoësäure in Folge ihrer Structur nur ein einziges Condensationsproduct möglich erscheint, und sie auch für sich nur ein Condensationsproduct, das schon bekannte Anthrachryson, liefert. Hier bildete allerdings die Beschaffung grösserer Mengen Ausgangsmaterials eine, aber nicht unüberwindliche, Schwierigkeit. Das Resultat dieser Versuche ist in der folgenden Abhandlung (s. dies.) niedergelegt.

Aus unserer und der folgenden Untersuchung glauben wir schliessen zu können, dass die Condensation der Oxybenzoësäuren unter sich leichter verläuft als mit der Benzoësäure, und dass die Leichtigkeit dieser Anthrachinonsynthesen überhaupt entsprechend der Zahl der — in richtiger Stellung befindlichen [1]) — Hydroxyle wächst.

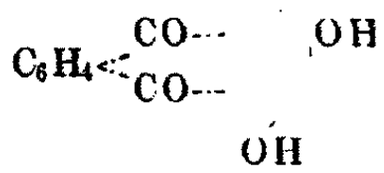
Bei der Ausführung dieser Versuche sind wir in dankenswerther Weise von Hrn. W. Birukow unterstützt worden.

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte XVIII. 2132.

75. E. Noah: Synthese des Xanthopurpurins und Purpurins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung von Liebermann und v. Kostanecki, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann die Condensation von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure zu versuchen. Es sind dabei, wenn die Reaction in der gewöhnlichen Weise verläuft, nur zwei Producte, das aus der Condensation von 2 Molekülen symmetrischer Dioxybenzoësäure entstehende, bereits bekannte Tetraoxyanthrachinon, das Anthrachryson von Barth und Senhofer[1]), und ein aus einem Molekül Benzoësäure und einem Molekül symmetrischer Dioxybenzoësäure entstehendes Dioxyanthrachinon von der Formel



und zwar letzteres in Folge der symmetrischen Structur des Ausgangsproductes nur in einer Modification zu erwarten. Man durfte darnach hoffen, die letztere Verbindung leichter rein zu erhalten. Diese besitzt ausserdem dadurch ein besonderes Interesse, dass die hier aus der Synthese folgende Stellung der Hydroxyle dem Xanthopurpurin, also einem Alizarinisomeren zugeschrieben wird, welches sich im Krapp als Naturproduct vorfindet und allerdings bereits auf verschiedenen Wegen von Schützenberger und Schiffert[2]), Rosenstiehl[3]), Liebermann und Fischer[4]) und Schunk und Römer[5]) künstlich aus Purpurin und Purpurincarbonsäure, aber noch niemals rein synthetisch dargestellt worden ist.

Die Condensation verlief, meinen bisherigen Versuchen zufolge, am besten, wenn 1 Theil symmetrischer Dioxybenzoësäure, 5 Theile Benzoësäure und 25 Theile Schwefelsäure angewandt und die Mischung 7 Stunden im Oelbade auf 105—110° erhitzt wurde. Das noch warme Product wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich die Oxyanthrachinone in grünen Flocken ausschieden. Zur Gewinnung des Xanthopurpurins wurde die gesammte Masse, ohne vorher abzufiltriren, mehrmals mit Aether extrahirt, wodurch bewirkt wurde, dass der grösste Theil des in beträchtlicher Menge gleichzeitig gebildeten Anthrachrysons im Rückstande blieb, und für sich abgeschieden werden konnte. Aus der abgehobenen ätherischen Lösung wurde der Aether

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, 109.
[2]) Bull. soc. chim. 36, 66.
[3]) Jahresbericht 1874, 487; Ann. Chem. Pharm. (5) 18, 224.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 183, 213.
[5]) Diese Berichte X, 172.

abdestillirt und aus diesem Rückstande, der aus Benzoësäure, nicht angegriffener symmetrischer Dioxybenzoësäure, Xanthopurpurin und wenig Anthrachryson bestand, die Benzoësäure durch Wasserdampf verjagt. Der dann verbleibende Rest wurde mit Benzol, in dem sowohl die symmetrische Dioxybenzoësäure wie das Anthrachryson fast unlöslich sind, während Xanthopurpurin in Lösung geht, extrahirt.

Auf diese Weise wurde fast reines Xanthopurpurin erhalten, zu dessen vollständiger Reinigung einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügte. Die Ausbeute betrug, nach Abzug von etwa 20 pCt. unverändert zurückgewonnener, symmetrischer Dioxybenzoësäure, 6—7 pCt. an Xanthopurpurin und etwa 40 pCt. an Anthrachryson, welches Letztere also in vorwaltender Menge entsteht.

Das Xanthopurpurin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, sublimirt sehr schön und leicht in gelbrothen Nadeln, während das Anthrachryson in Blättern sublimirt. Es löst sich leicht in Benzol und giebt mit Barytwasser ein leichtlösliches Salz zum Unterschied von Anthrachryson, welches sich in Benzol sehr schwer löst und dessen Baryumsalz in Wasser schwer löslich ist. Es zeigte den Schmelzpunkt 264—265°, während Plath[1]) 262—263° und Römer und Schunk[2]) 264° angeben. Es färbt gebeizte Zeuge nicht.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	69.69	70.00 pCt.
H	3.65	3.33 »

Diacetylxanthopurpurin, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$, in gewöhnlicher Weise durch Kochen des Xanthopurpurins mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natron erhalten, wurde aus Alkohol in hellgelben Nadeln erhalten und zeigte die von Liebermann[3]) angegebenen Eigenschaften, sowie den Schmelzpunkt 183—184°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	66.11	66.66 pCt.
H	3.99	3.74 »

Eine der charakteristischsten Eigenschaften des Xanthopurpurins besteht in seiner leichten Ueberführbarkeit in Purpurin. Xanthopurpurin wird hierzu mit festem Kali und wenig Wasser geschmolzen. Zuerst wird die Schmelze durch Abscheidung des schwerlöslichen Kalisalzes des Xanthopurpurins fest, beim weiteren Erhitzen aber wieder flüssig, und nimmt statt der ursprünglich gelbrothen Farbe, eine schöne violettrothe an. Beim Verdünnen erhält man die

[1]) Diese Berichte IX, 1204.
[2]) Diese Berichte X. 173.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 183, 215.

prachtvoll rothe Färbung der Purpurinkaliumlösung. Das aus dieser Lösung durch Säure gefällte Purpurin färbte gebeiztes Zeug in der für das Purpurin charakterischen Weise. Die alkalische Lösung zeigte im Sonnenspectrum die der Purpurinlösung eigenthümlichen, beiden dunklen Streifen. Setzte man diese Lösung in einem Reagensglase, von dem die eine Hälfte mit schwarzem Papier umwickelt war, dem Lichte aus, so wurde der belichtete Theil in kurzer Zeit vollständig entfärbt; aus diesem Versuche folgt, dass das Purpurin und hieraus wieder, dass auch das zur Schmelze verwandte Xanthopurpurin rein war.

Org. Labor. d. technischen Hochschule zu Berlin.

76. S. Kleemann: Verhalten von nitrirten Acetaniliden und -naphtaliden gegen Alkali.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Zur Gewinnung von β-Nitronaphtalin, eine Aufgabe, die durch die letzte Mittheilung Lellmann's jetzt gegenstandslos geworden ist, war ich unter anderem von dem durch Nitrirung des α-Acetnaphtalids entstehenden, leicht zu beschaffenden α-Nitro-α-acetnaphtalid ausgegangen und hatte dasselbe in die Acetylverbindung und diese wiederum in eine Nitroverbindung übergeführt.

Diacet-α(para)-naphtylendiamin. Die Acetylirung des nach Liebermann und Dittler[1]) dargestellten salzsauren α-Amidoacetnaphtalids gelingt durch 20 Minuten langes Erhitzen (längere Einwirkung verursacht die Entstehung von beträchtlichen Mengen schwarzen Harzes) mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der vierfachen Quantität Essigsäureanhydrid. Man giesst das Reactionsproduct in die 15—20fache Menge Wasser, stumpft den grössten Theil der Säure durch Ammoniak ab und erhält so, oft zu zähen Klumpen vereinigt, fast farblose Flocken, die durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein weiss, durch Umkrystallisiren aus Eisessig, worin sie in der Wärme leicht löslich sind, rein zur Analyse erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(NH.C_2H_3O)_2$
C	68.96	69.42 pCt.
H	6.23	5.78 »
N	11.81	11.57 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 229.

Das Diacet-*α*-(para)-naphtylendiamin bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop betrachtet als stark glänzende Doppelpyramiden erscheinen, von denen fast immer 2 gegenüberliegende Ecken abgestumpft sind. Schmelzpunkt 303—304°. In Wasser und Aether fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

Nitrodiacet-*α*-(para)-naphtylendiamin. Man rührt das fein gepulverte Diacetnaphtylendiamin mit Eisessig zu einem dünnen Brei an und giebt so lange abgeblasene Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) zu, bis eine tiefbraune, klare Lösung entsteht. Sodann giesst man in Eiswasser und filtrirt die rein gelb gefärbte Fällung ab. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Productes ergiebt unzweifelhaft, dass trotz des grossen Salpetersäureüberschusses nur eine einzige Nitrogruppe in die Verbindung eingetreten ist.

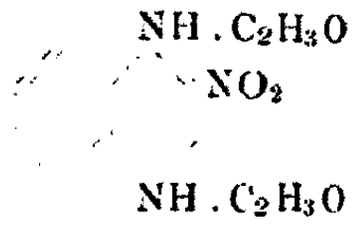
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_5 . NO_2 . (NH . C_2H_3O)_2$
C	59.15	—	58.60 pCt.
H	4.97	—	4.52 »
N	14.63	14.69	14.63 »

Das Nitrodiacetnaphtylendiamin bildet hellgelbe, äusserst feine, zu garbenförmigen Büscheln vereinigte Nadeln, welche gegen 295° nicht ganz ohne Zersetzung schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol und Eisessig schwer, beim Erwärmen leichter löslich sind.

Ueber die Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung kann, vorausgesetzt, dass letztere bei der Oxydation Phtalsäure liefert, kein Zweifel herrschen, da in dem zerstörten Kern nur noch die beiden *β*-Stellungen frei sind. In der That gelingt es, durch etwa 6stündiges Erhitzen der Substanz mit verdünnter Salpetersäure reichliche Mengen von Phtalsäure zu isoliren, die durch ihr Verhalten zu Wasser und beim Erhitzen, dann durch ihren Schmelzpunkt und durch den ihres Anhydrids genügend charakterisirt wurde. Chamäleonlösung führte nur zu schmieriger Substanz, nicht zu Phtalsäure, wohl deshalb, weil das Nitrodiacetnaphtylendiamin nicht in Lösung ging und daher nicht gleichmässig der Wirkung des Oxydationsmittels ausgesetzt war.

Die reichliche Bildung von Phtalsäure beweist, dass die Nitrogruppe in denselben Kern eintritt, in welchem sich die beiden Acetamidgruppen bereits befinden.

Die Constitution der Nitroverbindung ist demnach:



Die Eliminirung der Acetylgruppen aus dem Nitrodiacetnaphtylendiamin gelingt mit den üblichen Mitteln nicht, ohne gleichzeitig die

Amidogruppen wenigstens zum Theil in Hydroxyle zu verwandeln. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali lässt sich schon nach kurzer Zeit Ammoniak nachweisen und bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak, von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen Producte, deren Analysen nicht auf Nitronaphtylendiamin stimmen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Nitrodiacetnaphtylendiamin gegen Alkali. In alkoholischem Kali löst sich dasselbe sofort zu einer intensiv gelbrothen Flüssigkeit. Aber auch schon wässerige Kalilauge (1 : 2) bewirkt in der Kälte fast sofort vollständige Lösung mit gleicher Farbe und aus der Flüssigkeit scheidet sich weder beim Stehen noch beim Verdünnen mit Wasser irgend etwas aus. Erst Zusatz von Säure oder auch Einleiten von Kohlensäure bewirkt die Ausscheidung feiner gelber Nädelchen, die aber nach Analyse und Eigenschaften nichts anderes, als die ursprüngliche Substanz mit vielleicht ganz geringen Mengen eines zum Theil entacetylirten Productes sind. Diese Löslichkeit in Alkali ohne chemische Veränderung lässt sich wohl nur so erklären, dass in Folge der Anwesenheit der Nitrogruppe ein oder zwei Wasserstoffatome in den Acetamidgruppen durch Alkali ersetzt werden.

Es lag nahe, zuzusehen, ob andere acetylirte Nitroacetamine sich ähnlich verhalten. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben gezeigt, dass die Nitroacetverbindungen sich fast alle in kaltem Alkali und zwar zuerst unverändert lösen. Sie sind auch wesentlich leichter verseifbar, als bisher angenommen, und sowohl die Löslichkeit wie die Verseifbarkeit hängen von der Stellung der Nitro- zur Acetamidgruppe ab.

Zunächst wurden die Acetylverbindungen des *o*-Nitranilins, *m*-Nitro-*p*-toluidins ($NH_2 : NO_2 : CH_3 = 1 : 2 : 4$), *p*-Nitranilins und *m*-Nitranilins untersucht.

1. Orthonitracetanilid vom Schmelzpunkt 78° löst sich mit gelber Farbe sehr leicht in kalter Kalilauge (1 : 2). Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 71—72° schmelzen, also *o*-Nitranilin sind.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4NH_2.NO_2$
N	20.4	20.3 pCt.

2. Metanitroparaacettoluid (Schmelzpunkt 94°), in welchem Nitro- und Amidogruppe ebenfalls in Orthostellung sich befinden, nach Gattermann [1]) dargestellt, liefert beim Schütteln mit Kalilauge (1 : 2) selbst mit der äquivalenten Menge alsbald eine intensiv dunkelroth gefärbte, klare Flüssigkeit; momentan erfolgt die Lösung schon auf Zusatz weniger Tropfen Spiritus. Nach kurzem Stehen scheidet sich aus der

[1]) Diese Berichte XVIII, 1482.

Lösung nahezu quantitativ Metanitroparatoluidin in rothen Säulen aus. Schmelzpunkt 114°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . NO_2$
N	18.1	18.4 pCt.

3. Paranitracetanilid (Schmp. 207°) löst sich in wässrigem Kali vollkommen, in mit etwas Weingeist versetzter Lauge noch leichter zu einer intensiv rothbraun bis orangegefärbten Flüssigkeit, aus welcher sich nach etwa 12stündigem Stehen der grösste Theil, indess nicht alles Paranitranilin in gelben, derben Prismen ausscheidet. Schmelzpunkt 147°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4NO_2 . NH_2$
N	20.5	20.3 pCt.

4. Metanitracetanilid (Schmp. 141°) löst sich selbst nach langem Stehen und häufigem Umschütteln weder in wässrigem, noch in verdünntem, weingeistigem Kali Erst nach wochenlangem Stehen zeigt ein Theil der am Boden des Gefässes befindlichen Krystalle die Form und den Schmelzpunkt des *m*-Nitranilins 110°.

Weiter wurden noch untersucht: Metanitracetmetaxylidin

$$(NHC_2H_3O : NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 6)$$

und Metanitracetmesidin

$$(NHC_2H_3O : NO_2 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6).$$

Dieselben verhalten sich dem Metanitracetanilid entsprechend, lösen sich in der Kälte nicht in Alkali und werden erst nach mehrtägigem Stehen und nur zum geringsten Theil unter Abspaltung der Acetylgruppen zersetzt.

Während sich also Acetanilid gegen Kali in der Kälte völlig resistent zeigt, löst sich die entsprechende Orthonitroverbindung mit Leichtigkeit und die Paraverbindung nicht viel schwerer in kaltem Alkali zuerst unverändert auf und verliert dann die Acetylgruppe. Dagegen nähert sich die Metaverbindung in ihrem Verhalten mehr dem nicht nitrirten Acetylproduct, als ihren Isomeren.

Darnach führt das vergleichende Studium der acetylirten Nitroamine zu dem Schlusse, dass der basische Charakter des Anilins durch die Nitrogruppe immer mehr geschwächt wird, je nachdem dieselbe nacheinander Meta-, Para-, Orthostellung einnimmt. Den gleichen Schluss hat bereits Lellmann[1]) aus den Resultaten seiner Untersuchungen über das Verhalten der 3 Nitranilinchlorhydrate zu Wasser und aus einer Reihe ähnlicher in der Literatur vorliegender Beobachtungen gezogen.

Um nun diese Erscheinungen in der Naphtalinreihe zu verfolgen, wurde das Orthonitro-β-acetnaphtalid von Liebermann und Jacob-

[1]) Diese Berichte XVII, 2719.

son [1]), das von Liebermann und Dittler [2]) zuerst beobachtete Nitracetnaphtalid vom Schmelzpunkt 190° und das Nitracetnaphtalid 170—172° dargestellt.

Das Orthonitro-β-acetnaphtalid (Schmp. 123°), in welchem Nitro- und Acetamidgruppe in benachbarter Stellung sich befinden, verhält sich dem Orthonitracetanilid analog. Es löst sich mit Leichtigkeit in Kali mit Orangefarbe und liefert alsbald glänzende, orangegelbe, bei 126° schmelzende Nadeln des α-Orthonitro-β-naphtylamins.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NH_2 . NO_2$
N	14.91	14.89 pCt.

Von den beiden Nitracetnaphtaliden, Schmp. 190° und 170—172°, haben bereits Lieberman und Dittler nachgewiesen, dass sie mit Kali die gleichen Spaltungsproducte liefern; Lellmann hat diese Versuche wiederholt und gelangt auf Grund dieser und einiger neuen Beobachtungen zu der Annahme, das Product vom Schmelzpunkt 190° sei überhaupt das reine α-Acetnitronaphtalid.

In der That liefert es nicht bloss mit Kali dasselbe Nitronaphtylamin und Nitronaphtol, sondern auch nach meinen Beobachtungen mit Zinn und Salzsäure das gleiche Reductionsproduct und dieses wiederum mit Natriumacetat und Acetanhydrid das gleiche in den Eingangs beschriebenen charakteristischen Formen krystallisirende Diacetnaphtylendiamin vom Schmelzpunkt 303—304°.

Im Verhalten zu verdünntem, weingeistigem Kali besteht insofern ein kleiner Unterschied zwischen den beiden Nitroacetnaphtaliden, als das höher (190°) schmelzende, weil in feinen, dünnen Nadeln krystallisirend sich entschieden leichter darin auflöst, als das bei 170—172° schmelzende, compacte. Daher rührt es, dass, wenn noch Acetnitronaphtalid 190° beigemengt ist, was durch den Schmelzpunkt allein nicht möglich ist zu constatiren, bei der Extraction des Nitroacetnaphtalids 170—172° mit verdünnt weingeistigem Kali in der Kälte die ersten Auszüge nur das bei 190° schmelzende Nitracetnaphtalid und erst die späteren Extracte das niedriger schmelzende enthalten.

Lässt man die tiefrothen Lösungen der Acetnitronaphtalide (Schmp. 190° und 170—172°) in kalter Kalilauge etwa 12 Stunden stehen, so erstarren dieselben zu einem Brei von orangegefärbten Krystallen, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in beiden Fällen als dasselbe Nitronaphtylamin (Schmp. 190°) erwiesen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. f. $C_{10}H_6 . NH_2 . NO_2$
N	15.08	15.20	14.89 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211. 36.
[2]) l. c.

Um einen Vergleich mit dem Eingangs beschriebenen Nitrodiacetnaphtylendiamin in der Benzolreihe herbeizuführen, wurde schliesslich nach Ladenburg's Angabe[1]) durch Nitrirung von Diacetparaphenylendiamin das Mononitrodiacetylparaphenylendiamin vom Schmelzpunkt 186° hergestellt. Dasselbe löst sich äusserst leicht schon in der Kälte in Kalilauge (1 : 2) mit intensiver Orangefarbe und ist nach wenigen Stunden völlig zersetzt in Nitromonoacetylparaphenylendiamin, dieselbe Verbindung, welche Ladenburg durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge erhielt. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigt die Substanz die angegebenen Eigenschaften.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3.NO_2.NHC_2H_3O.NH_2$
N	21.4	21.5 pCt.

Ohne Zweifel wird durch Kalilauge in der Kälte die in Orthostellung zur Nitrogruppe befindliche Acetylgruppe abgespalten, so dass dem resultirenden Nitromonoacetparaphenylendiamin die Constitution:

$$NH_2$$
$$NO_2$$
$$NH.C_2H_3O$$

zukommt. Da der zweite, noch unveränderte Acetamidrest der Nitrogruppe gegenüber die Metastellung einnimmt, kann es nicht auffallen, dass diese Verbindung gleich dem Metanitracetanilid in der Kälte von Kalilauge nicht gelöst, geschweige zersetzt wird.

Die Löslichkeit der hier besprochenen Nitroacetamine lässt sich, wie oben bereits angedeutet, nur so erklären, dass die betreffenden Verbindungen durch die Acetyl- und Nitrogruppe schwache Säurenatur angenommen haben und den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff durch Alkali ersetzen lassen. Diese Salze können aber nur in concentrirter Lösung bestehen und zerfallen mit Wasser in Nitroacetamin und freies Alkali oder, wenn die Einwirkung längere Zeit anhält, in Nitramin und essigsaures Salz.

1. $$\begin{matrix} NK.C_2H_3O \\ NO_2 \end{matrix} + HOH = \begin{matrix} NH.C_2H_3O \\ NO_2 \end{matrix} + KOH$$

2. $$\begin{matrix} NK.C_2H_3O \\ NO_2 \end{matrix} + HOH = \begin{matrix} NH_2 \\ NO_2 \end{matrix} + KC_2H_3O_2.$$

[1]) Diese Berichte XVII, 148.

Durch diese Annahme wird namentlich auch genügend sowohl die auffallend leichte Löslichkeit der nitrirten Diacetamine in Kali, wie der Umstand erklärt, dass aus solchen Lösungen nicht durch blosses Verdünnen mit Wasser, wie dies bei Nitromonoacetaminen der Fall ist, sondern erst durch Zusatz von Säure oder durch Einleiten von Kohlensäure die ursprüngliche Substanz wieder ausfällt. Denn in diesen Verbindungen von der Formel:

$$\begin{matrix} NH.C_2H_3O \\ | \\ NO_2 \end{matrix}$$

$$NH.C_2H_3O$$

sind zur Salzbildung zwei derartige Wasserstoffatome vorhanden, von denen allerdings das in Orthostellung befindliche hauptsächlich zur Säurenatur beitragen wird.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

77. M. Ilinski: I. Ueber die Nitrosonaphtole und einige Derivate derselben.

[III. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar [1]) von Hrn. Liebermann.)

Vor längerer Zeit [2]) behielt ich mir die nähere Untersuchung der von mir früher als Nitrosoamidonaphtalin kurz beschriebenen Verbindung vor, welche durch die Einwirkung von Ammoniak auf Nitroso-β-naphtol gebildet wird. Das Studium der mannigfaltigen Derivate dieses Körpers, sowie des Verhaltens der Aether der Nitrosonaphtole gegen Hydroxylamin (welchen Weg ich zur Aufklärung der Constitution der Nitrosonaphtole bereits früher vorschlug) führte mich durchwegs zu deutlich ausgesprochenen Isonitrosoverbindungen, wie es freilich nach der von H. Goldschmidt [3]) und H. Schmid [4]) veröffentlichten Reihe von Arbeiten sehr wahrscheinlich war.

[1]) Vor dem Einlaufen der in Heft 2 dieses Jahrgangs abgedruckten, einen ähnlichen Gegenstand behandelnden Arbeit von Koreff.

[2]) Diese Berichte XVII, 391, 2589, 2592.

[3]) Diese Berichte XVII, 213, 801.

[4]) Diese Berichte XVII, 2060, 2066; XVIII, 568, 2224.

Die Nitrosonaphtoläthyläther und salzsaures Hydroxylamin.

α-Nitroso-β-naphtoläthyläther wird durch Einwirkung von Aethyljodid auf das normale trockene Nitroso-β-naphtolsilber in alkoholisch-ätherischer Lösung im Wasserbade erhalten. Seidenglänzende Nadeln, welche mit sehr verdünnter Kalilauge rasch gewaschen und aus verdünntem Alkohol oder Ligroin mehrmals umkrystallisirt werden. Schmp. 50—60°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NO\\O\end{cases}C_2H_5\ \begin{matrix}(\alpha)\\(\beta)\end{matrix}$
C	71.33	71.64 pCt.
H	5.75	5.47 »

Mit Wasserdämpfen ist der Körper nur wenig flüchtig.[1]) Für die Auffassung der Nitrosophenole als Isonitrosoderivate ist die Löslichkeit derselben in rauchender Salzsäure charakteristisch, ein Verhalten, auf welches Liebermann und ich[2]) bereits aufmerksam gemacht haben. Bei dem β-Nitroso-α-naphtoläthyläther tritt die Erscheinung am deutlichsten ein: der grüne Aether scheidet in rauchender Salzsäure braune Nadeln aus, welche beim Liegen an der Luft wieder grün werden.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Nitroso-β-naphtoläthers gegen Alkali. Die gelben Nadeln desselben werden in alkalischer Lösung vorübergehend schmutzig grün, dann amorph und grau. Der neue Körper verhält sich indifferent, ist aschefrei und verpufft, auf dem Platinblech erhitzt, ohne zu schmelzen. Er ist in heissem Alkohol und Benzol löslich und wird mehrmals durch Fällen der letzteren Lösung mit Ligroin gereinigt. Diese Substanz besitzt noch die Zusammensetzung des Aethers und wird vielleicht als ein Polymeres desselben angesehen werden müssen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NO\\O\end{cases}C_2H_5$
C	71.53	71.64 pCt.
H	5.78	5.47 »
N	6.64	6.96 »

Auf das analoge Verhalten des Methyläthers gegen Ammoniak habe ich bereits früher hingewiesen. Das Studium dieser Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen.

o-Napthalindioxim-α-äthyläther. Erwärmt man gleiche Theile Nitroso-β-naphtolathyläther und salzsaures Hydroxylamin in der etwa 100-fachen Menge 80procentigen Alkohols eine halbe

[1]) Der β-Nitroso-α-naphtoläthyläther ist dagegen mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Die Nitrosonaphtole selbst verhalten sich umgekehrt.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3198.

Stunde lang am Rückflusskühler und setzt dann Wasser hinzu, so scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche nach dem Abfiltriren mit verdünnter Kalilauge aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Derbe, grüngelbe Nadeln. Schmp. 153°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5\begin{cases}NOC_2H_5 & (\alpha)\\ NOH & (\beta)\end{cases}$
C	66.83	66.66 pCt.
H	5.87	5.55 »
N	12.60	12.96 »

Die Verbindung ist in verdünntem Alkohol, verdünnter Essigsäure und Benzol in der Kälte ziemlich schwer löslich, unlöslich in Wasser und Petroläther. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit rother, concentrirte Salzsäure mit brauner Farbe auf. Beim Kochen in alkalischer Lösung scheidet sich das Goldschmidt'sche Anhydrid [1]), $C_{10}H_6N_2O$, aus.

Eine concentrirte alkoholische Lösung des genannten Aethers scheidet auf Zusatz von alkoholischem Kali derbe, braune Nadeln des Kalisalzes aus. Das Dioxim von Goldschmidt giebt unter gleichen Bedingungen eine braunrothe amorphe Fällung, jedoch erst auf Zusatz von Aether.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5\begin{cases}NOC_2H_5 & (\alpha)\\ NOK & (\beta)\end{cases}$
K	15.84	15.39 pCt.

Die Kaliumbestimmung im braunen Salze des Dioxims stimmte auf die Zusammensetzung eines sauren Salzes:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NOH & (\alpha)\\ NOK & (\beta)\end{cases}$ [2])
K	16.79	17.25 pCt.

Gegen Kobaltchlorür verhält sich das Dioxim analog, wie v. Knorre und ich es von den *o*-Nitrosonaphtolen angegeben haben [3]). Versetzt man eine verdünnte essigsaure Lösung des Dioxims mit Kobaltchlorür, so fällt ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure nicht löst. In der essigsauren Lösung des *o*-Naphtalindioxim-*α*-äthyläthers ruft Kobaltchlorür einen rothen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure beim Kochen mit rother Farbe gelöst wird.

Der isomere *β*-Nitroso-*α*-naphtoläthyläther verhält sich gegen salzsaures Hydroxylamin anders. Beim Kochen in alkoholischer

[1]) Diese Berichte XVII, 216.

[2]) Koreff hat ein saures Silbersalz des Dioxims beschrieben (diese Ber. XIX, 176) und nachgewiesen, dass nur das *β*-Wasserstoffatom des Dioxims durch Metalle ersetzt wird.

[3]) Diese Berichte XVIII, 699.

Lösung am Rückflusskühler wird derselbe nur schwer angegriffen. Behandelt man die mit Wasser gefällte Krystallmasse mit verdünntem Alkali, so geht ein Theil derselben mit gelber Farbe in Lösung. Das ungelöst Gebliebene besteht zum geringen Theil aus Goldschmidt's Anhydrid, zumeist aber aus unangegriffenem Aether. Die gelbe Lösung trübt sich aber fast augenblicklich und scheidet dann dasselbe Anhydrid aus. Der gebildete isomere *o*-Naphtalindioxim-*β*-äthyläther wird offenbar selbst mit verdünntem Alkali in der Kälte äusserst leicht verseift, und das gebildete Dioxim geht dann im statu nascendi sogleich in das Anhydrid über. Erhitzt man *β*-Nitroso-*α*-naphtolaethylaether mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol in zugeschmolzenem Rohr im Wasserbade, so wird grösstentheils direct das Anhydrid des Dioxims gebildet.

Dadurch, dass in dem Nitroso-*β*-naphtoläthyläther bei der Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin die Alkylgruppe erhalten bleibt, ist ein Beweis geliefert, dass das Alkyl nicht mit dem entzogenen Sauerstoffatom verbunden ist. Eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_6\begin{cases}NO\\O\,C_2H_5\end{cases}$ hätte entweder unter Alkoholabspaltung eine nicht alkylirte Substanz, oder eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_6\begin{cases}N\,NOH\\O\,C_2H_5\end{cases}$ geben müssen. Da der neue Körper aber beim Verseifen das Goldschmidt'sche Anhydrid, $C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}\!>O$, liefert, ist die zweite Annahme ausgeschlossen [1]).

o-Naphtalin-*α*-oxim-*β*-imid.

25 g Nitroso-*β*-naphtol werden in einer mit Patentverschluss versehenen Selterwasserflasche mit 10procentigem wässrigem Ammoniak im Wasserbade 20—30 Minuten lang in der Siedehitze erhalten. Nach dem Erkalten ist der Inhalt der Flasche zu einem Brei grüner Nadeln erstarrt. Man saugt die Krystalle ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak nach und bringt sie auf Porzellan. Das Rohproduct wird rasch in verdünnter Salzsäure in der Kälte gelöst, schnell filtrirt und das

[1]) Der von Goldschmidt und Schmid geführte Beweis der Constitution der Nitrosonaphtole durch die Reduction der Aether derselben mit Zinn und Salzsäure, wobei sie zu Amidonaphtolen und nicht zu anisidinartigen Verbindungen gelangen, kann nicht als vollgültig betrachtet werden, denn ein Amidonaphtol könnte ebensogut auch aus der Verbindung $C_{10}H_6\begin{cases}O.CH_3\\NO\end{cases}$ durch gleichzeitige Verseifung der Aethergruppe gebildet werden. Die leichte Verseifung der Nitrosonaphtoläther mit Salzsäure hat neuerdings Koreff beobachtet (diese Berichte XIX, 176).

Filtrat mit Ammoniak unter Kühlung gefällt. Die in voluminösen, krystallinischen, grünen Flocken ausgeschiedene Base wäscht man mit Wasser gut aus.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in grünen Nadeln vom Schmelzpunkt 150—152°.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\ (\alpha)\\NH\ (\beta)\end{cases}$
C	69.62	—	69.76 pCt.
H	5.05	—	4.65 »
N	16.02	16.68	16.29 »

Der Körper stellt eine sehr lockere, reactionsfähige Verbindung von gleichzeitig basischem (mehr ausgesprochenem) und saurem Charakter dar. In verdünnten Säuren ist die Verbindung leicht mit gelb bis braunrother Farbe löslich. Mit starkem Alkali giebt der Körper purpurroth gefärbte, lösliche Salze, welche jedoch beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung der grünen Base zersetzt werden. Die Base ist in gewöhlichen Lösungsmitteln (Ligroïn ausgenommen) beim Erwärmen leicht löslich. Aus Alkohol und Benzol krystallisirt der Körper in grossen, derben, dunkelgrünen, prismatischen Nadeln aus; die aus Benzol ausgeschiedenen stellen eine molekulare Verbindung mit demselben dar und verwittern rasch beim Liegen an der Luft.

Salzsaures Naphtalinoximimid erhält man, indem man die Base in ein wenig Amylalkohol löst, so lange Aethylalkohol, der mit etwas rauchender Salzsäure angesäuert ist, zusetzt — bis die grüne Farbe in eine tiefbraune übergegangen ist und die Lösung mit Aether fällt. Es krystallisirt in gelben Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NH.HCl\end{cases}$
Cl	16.74	16.97 pCt.

Beim Stehen der wässrigen Lösung des Salzes, oder einmaligem Aufkochen derselben, wird Nitroso-β-naphtol gebildet. In alkoholischer Lösung verträgt das Salz selbst längeres Kochen ohne merkliche Zersetzung zu erleiden.

Salzsaures Naphtalinoximimidplatinchlorid, durch Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Imidoxim mit überschüssiger Platinchloridlösung erhalten, stellt gelborange Nadeln dar, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Beim Erwärmen mit Wasser tritt eine Auflösung ein, nach dem Erkalten aber krystallisirt das Nitroso-β-naphtol aus. Gegen Alkohol, worin das Doppelsalz auch in der Wärme sehr schwer löslich ist, ist es beständig.

Aus alkoholischer Lösung scheidet Aether rothe, kreuzförmig verwachsene Prismen aus, welche das wasserfreie Salz darstellen.

	Gefunden	Ber. für $\left[C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NH.HCl\end{cases}\right]_2PtCl_4$
Pt	26.02	26.08 pCt.

Das gelborange, wasserhaltige Salz (welches zum Theil über Schwefelsäure verwittert) ergab:

	Gefunden	Ber. für die obige Formel + 2aq.
Pt	24.85	24.99 pCt.

Salpetersaures Naphtalinoximimid. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorides mit überschüssiger Salpetersäure, so scheiden sich feine, gelbe Nadeln aus, welche sich bald zu schönen, grossen Tafeln vereinigen. Dieselben werden mit mässig verdünnter Salzpetersäure ausgewaschen, auf Porzellan abgesaugt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NH\,.\,HNO_3\end{cases}$
C	51.38	51.06 pCt.
H	4.09	3.83 »
N	18.24	17.87 »

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, ziemlich löslich in Alkohol. Wässrige Lösungen scheiden beim Stehen oder Erhitzen Nitroso-β-naphtol aus. Gegen Alkohol ist das Salz beständig.

Naphtalinoximimidkalium. Löst man ein 1 g Naphtalinoximimid in etwas warmem Alkohol, kühlt ab, giesst tropfenweise alkoholisches Kali hinzu, bis die Farbe in ein tiefes Purpurroth übergegangen ist, so fällt auf Zusatz von viel absolutem Aether ein rothes, krystallinisches Pulver aus. Man filtrirt es rasch ab, wäscht es mit absolutem Aetheralkohol, dann mit absolutem Aether nach und stellt es sogleich in Schwefelsäureexsiccator.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NOK\ (\alpha)\\NH\ (\beta)\end{cases}$
K	17.50	17.81	18.57 pCt.

Die Verbindung ist gegen die Feuchtigkeit äusserst empfindlich, so dass selbst bei sehr raschem Arbeiten eine schwache Grünfärbung nicht zu vermeiden ist. An der Luft zersetzt sich die Verbindung unter Rückbildung der grünen Base. Absoluter Alkohol nimmt das Salz unzersetzt mit rother Farbe auf. Beim Erhitzen der Lösungen wird Nitroso-β-naphtol gebildet.

Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin. Bringt man in die kalte alkoholische, tief grüne Lösung des Oximimids salzsaures Hydroxylamin, so färbt sich die Lösung sehr bald röthlichbraun, wobei sich reichliche Mengen Salmiak ausscheiden. Giesst man die Lösung in Wasser, so fallen gelbe, krystallinische Flocken aus, welche mit Wasser ausgewaschen werden. Die Verbindung wird von verdünnter, kalter Kalilauge mit gelber Farbe aufgenommen und aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder ausgefällt. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt eine Trübung ein und die Flüssigkeit

füllt sich mit Oeltropfen an, welche beim Erkalten zu gelben Nadeln erstarren. Dieses Verhalten wies auf das Diisonitrosonaphtalindihydrür von Goldschmidt hin. Die Reinigung der Rohverbindung wurde daher nach Goldschmidt's Angaben [1]) vorgenommen und der resultirende reine Körper erwies sich in der That in allen Punkten (Schmelzpunkt, Löslichkeit, Ueberführung in dasselbe Anhydrid etc.) mit dem *o*-Naphtalindioxim als identisch.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(NOH)_2$
C	64.02	63.83 pCt.
H	4.56	4.25 »
N	14.88	14.89 »

Der leichte Uebergang der Imid- in die Oximgruppe durch Hydroxylamin hat bereits Pinner [2]) bei dem Benzimidoäther und dem Benzamidin bearbeitet.

Verhalten gegen salpetrige Säure. Versetzt man die alkoholische Lösung des neutralen Imidoximchlorhydrats (durch Hinzugeben der äquivalenten Menge Salzsäure in der alkoholischen Lösung der Base erhalten) mit überschüssigem, in wenig Wasser gelöstem Kaliumnitrit, so schlägt die rothe Farbe in eine grüne über und nach dem Aufkochen scheiden sich gelbe Krystalle des Kaliumsalzes der gebildeten Nitrosoverbindung aus. Sie werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NOK & (\alpha)\\ N(NO) & (\beta)\end{cases}$
K	15.80	16.31 pCt.

Das Silbersalz stellt feine, blassgelbe Nadeln dar.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NOAg\\ N(NO)\end{cases}$
	I.	II.	
Ag	34.79	34.84	34.99 pCt.

Versucht man aus diesen Salzen die freie Nitrososäure zu gewinnen, so tritt eine starke Verharzung ein. Aus dem harzigen Product zieht siedendes Wasser eine in feinen, blassen Nadeln krystallisirende, bei 244° schmelzende Säure aus, welche eine Reihe charakteristischer Salze bildet. Die Zusammensetzung dieser Säure stimmt aber mit der erwarteten Nitrososäure. $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\ N(NO)\end{cases}$, nicht überein. Das Studium dieser Verbindung wird fortgeführt.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Ammoniakderivat des Nitroso-β-naphtols könnte event. auch eine Substitution im Naphtalinkerne stattfinden. Ob wirklich hier der Imidwasserstoff

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2066.
[2]) Diese Berichte XVII, 184.

durch die Nitrosogruppe ersetzt wird, gedenke ich durch die Reduction des Nitrosonaphtalinoximids entscheiden zu können.

Oxydation des Oximimids. Unterbromigsaures Alkali oder Ferricyankalium oxydiren die Verbindung in alkalischer Lösung in der Kälte glatt zu dem Anhydrid des *o*-Naphtalindioxims, $C_{10}H_6N_2O$. Die Reinigung des Rohproductes geschah nach Goldschmidt's Angaben, oder durch Destillation im Wasserdampf, in welchem der Körper, wie auch der aus den Nitrosonaphtolen dargestellte, leicht und unzersetzt flüchtig ist. Schmelzpunkt 78°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}>O$
C	70.71	70.58 pCt.
H	3.66	3.53 »
N	16.10	16.47 »

Reduction von Oximimid. Die salzsaure Lösung der Base wird mit Ammoniak versetzt und in die Flüssigkeit, welche die Base in feiner Suspension enthält, Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit unter gelindem Erwärmen und scheidet beim Erkalten farblose Schuppen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 92—95°. Die Base ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich; überschüssige Salzsäure scheidet das Chlorhydrat in feinen Nadeln aus, welches in kaltem Alkohol schwer löslich ist und aus dieser Lösung mit Aether krystallinisch gefällt wird. Das Sulfat stellt feine, weisse Nadeln dar und ist in Wasser und Alkohol auch in der Wärme ganz unlöslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(NH)_2 . HCl$
Cl	18.44	18.44 pCt.

	Gefunden		Berechnet für $[C_{10}H_6 . (NH)_2]_2 H_2SO_4$
	I.	II.	
S	7.53	7.86	7.80 pCt.

Die von Koreff (diese Berichte XIX, 176) durch die Reduction von *o*-Naphtalindioxim erhaltene Base, welche zwei Moleküle Salzsäure zu binden vermag, scheint trotz des gleichen Schmelzpunktes mit der oben beschriebenen nicht identisch zu sein. Da für die erstere Koreff mit Bestimmtheit die Identität mit dem *o*-Naphtylendiamin von Griess [1]) und Lawson [2]) nachgewiesen hat, kommt der zweiten Verbindung vielleicht die Zusammensetzung eines Naphtylendiimid zu. Die Untersuchung dieser Base wird fortgesetzt.

[1]) Diese Berichte XV, 2193.
[2]) Diese Berichte XVIII, 800, 2425.

Das besprochene Verhalten des Ammoniakderivates des Nitroso-β-naphtols beweist vollkommen, dass der Verbindung die Constitutionsformel eines Imidoxims, $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NH\end{cases}$, zukommt. Es könnten noch für dieselbe zwei folgende Formeln in Betracht gezogen werden: $C_{10}H_6\begin{cases}NO\\NH_2\end{cases}$ und $C_{10}H_6\begin{cases}NNH_2\\O\end{cases}$. Die Verbindung $C_{10}H_6\begin{cases}NO\\NH_2\end{cases}$, das Nitrosoamidonaphtalin, würde aus dem wahren Nitrosonaphtol, $C_{10}H_6\begin{cases}NO\\OH\end{cases}$, entstanden sein können; die Chinonoximformel des Nitroso-β-naphtols schliesst den Fall $C_{10}H_6\begin{cases}NNH_2\\O\end{cases}$ ohne Weiteres nicht aus. Der Annahme der Nitrosoamidoformel widerspricht aber das Verhalten des Körpers gegen Hydroxylamin und salpetrige Säure, da auf einen solchen Körper das Hydroxylamin voraussichtlich gar nicht reagiren, die salpetrige Säure aber entweder das Nitroso-β-naphtol zurückbilden, oder das Nitrosonaphtalin von Baeyer geben würde.

Die Bildung des Anhydrides $C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}>O$ schliesst die Möglichkeit der Formel $C_{10}H_6\begin{cases}NNH_2\\O\end{cases}$ vollständig aus. Nur die Imidoximformel erklärt alle Reactionen des Ammoniakderivates des Nitroso-β-naphtols und muss demnach für jenes angenommen werden. Der leichte Austausch des Chinonsauerstoffs gegen die Imidgruppe und die leichte Rücksubstitution der Chinongruppe in dem gebildeten Imidokörper wurde bereits von R. Anschütz und Schultz[1]) und Th. Zincke[2]) bei dem Phenanthrenchinon beobachtet.

Die Thatsache, dass aus einem Nitrosonaphtol sich eine Imidoximverbindung gebildet hatte, erlaubt einen sicheren Rückschluss auf die Constitution der Nitrosonaphtole selbst und schliesst die Constitution $C_{10}H_6\begin{cases}NO\\OH\end{cases}$ derselben aus.

Somit glaube ich, den entscheidenden Beweis für die Chinonoximformel der Nitrosonaphtole erbracht zu haben.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Diese Berichte X, 23.
[2]) Diese Berichte XII, 1642.

78. M. Ilinski: II. Ueber das Dinitrosonaphtalin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar [1]) von Hrn. Liebermann.)

In der vorstehenden Mittheilung habe ich gezeigt, dass das *o*-Naphtalin-*α*-oxim-*β*-imid in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium oder Brom mit Leichtigkeit in das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ übergeht. Um zu entscheiden, ob dabei eine intermediäre Bildung des entsprechenden Hydrats, $C_{10}H_6(NOH)_2$, des *o*-Naphtalindioxims stattfindet, oder ob der Oxydationsprocess direct durch die Wegnahme zweier Wasserstoffatome vor sich geht ($C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NH\end{cases} + O = C_{10}H_6N_2O + H_2O$), habe ich das Verhalten des Dioxims selbst gegen alkalische Lösungen von Ferricyankalium oder Brom untersucht. Wenn die Verbindung dabei kein Anhydrid, sondern etwas anderes lieferte, so war der Beweis der directen Oxydation erbracht. Das ist in der That der Fall. Löst man das *o*-Naphtalindioxim in verdünnter Kalilauge und versetzt die klare Flüssigkeit mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung, so werden augenblicklich gelbe Flocken gefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen krystallisirt man den Körper aus heissem Alkohol um, woraus er beim Erkalten in langen, blassgelben Nadeln herauskommt. Schmelzpunkt 127°. Die Analyse lieferte Zahlen, welche nicht auf das erwartete Dinitronaphtalin, sondern auf einen um zwei Sauerstoffatome ärmeren Körper stimmten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6(NO)_2$	$C_{10}H_6(NO_2)_2$
C	64.81	64.51	55.05 pCt.
H	3.59	3.22	2.75 »
N	14.88	15.05	12.84 »

Das Dinitrosonaphtalin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, heissem Ligroïn und Aether, leicht löslich in heissem Benzol, woraus es durch Ligroïn in feinen Nadeln abgeschieden wird. Aus Ligroïn krystallisirt der Körper beim Einengen der Lösung in farblosen Nadeln aus. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung leicht flüchtig und stellt dann ebenfalls farblose Nadeln dar. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe auf.

Da, wie Goldschmidt gezeigt hat [2]), das Dioxim in alkalischer Lösung sehr leicht in das Anhydrid übergeht, letzteres aber, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, selbst in der Siedehitze gegen alkalische Ferricyankaliumlösung beständig ist,

[1]) Vor dem Einlaufen der in Heft 2 dieses Jahrgangs abgedruckten, denselben Gegenstand behandelnden Arbeit von Koreff.

[2]) Diese Berichte XVII, 2066.

schien es mir nicht unmöglich zu sein, dass das Oxydationsproduct des Dioxims eventuell ein schwer zu trennendes Gemisch von Dinitronaphtalin und dem Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ sei. Das Anhydrid ist in kaltem Alkohol und Aether leicht löslich; daher wurde die analysirte Substanz nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und mit Aether gewaschen. Jedoch blieben die Eigenschaften des Rückstandes, wie auch seine Zusammensetzung, unverändert.

	Gefunden
C	65.02 pCt.
H	3.52 »

Die durch Oxydation von *o*-Naphtalindioxim mit alkalischer Bromlauge dargestellte Verbindung erwies sich als bromfrei und in allen Punkten mit der durch Ferricyankalium erhaltenen identisch.

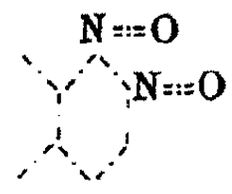
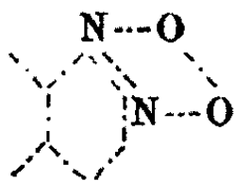
	Gefunden
C	64.63 pCt.
H	3.58 »
N	14.92 »

Die Kenntniss eines Dinitronaphtalins von bestimmt sicherer Ortho-α-β-Stellung würde die Stellungsfrage der bekannten Dinitronaphtaline resp. Naphtylendiamine wesentlich aufklären. Es ist mir bis jetzt weder gelungen, das *o*-Naphtalindioxim, noch das Dinitrosonaphtalin zu Nitrokörpern zu oxydiren. Gegen alkalisches Ferricyankalium ist das Dinitrosonaphtalin auch in der Siedehitze beständig; verdünnte Salpetersäure oxydirt, so weit ich bis jetzt untersucht habe, das Dioxim ebenfalls zu Dinitrosonaphtalin.

	Gefunden
C	64.87 pCt.
H	3.65 »

Ich gedenke jedoch neue Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Dem Körper $C_{10}H_6(NO)_2$ könnten zwei Constitutionsformeln zukommen:

I)  und II) 

Besässe die Verbindung die Formel I, so wäre sie dem Nitrosonaphtalin von Baeyer[1]) analog constituirt. Darnach dürfte man eine gewisse Aehnlichkeit beider Verbindungen erwarten, die jedoch nicht vorhanden zu sein scheint. Das Nitrosonaphtalin ist wenig, der Körper $C_{10}H_6(NO)_2$ dagegen sehr beständig. Die erste Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, reagirt in bekannter

[1]) Diese Berichte VII, 1639 und VIII, 615.

Weise gegen Anilin und giebt die blaue Liebermann'sche Reaction; das Dinitrosonaphtalin wird mit concentrirter Schwefelsäure mit blassgelber Farbe gelöst und scheint weder gegen essigsaures Anilin noch Phenol und Schwefelsäure in erwünschter Weise zu reagiren. Es scheint demnach, dass die durch die Formel II ausgedrückte Constitution des neuen Körpers mehr Wahrscheinlichkeit habe. Die Verbindung stände dann zwischen den Nitro- und Azoxykörpern.

Ich gedenke auch andere Dioxime in ihrem Verhalten gegen verschiedene Oxydationsmittel zu untersuchen.

Berlin, Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

79. C. Liebermann: Ueber Azoopiansäure und einen neuen Indigoabkömmling.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Von der Nitroopiansäure hat ihr Entdecker Prinz [1]) gezeigt, dass sie bei der Reduction mit Zinnchlorür nicht die erwartete Amidoopiansäure, sondern eine $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ zusammengesetzte Säure giebt, die er als Azoopiansäure bezeichnet und nach der Formel:

$$\begin{matrix} N-C_6H(OCH_3)_2(COH)(CO_2H) \\ \| \\ N-C_6H(OCH_3)_2(COH)(CO_2H) \end{matrix}$$

zusammengesetzt betrachtet. Allerdings stehen dieser Auffassung der Säure mehrfache Schwierigkeiten, auf welche auch Prinz aufmerksam macht, darin entgegen, dass die vermeintliche Azoopiansäure farblos ist, sich mit Zinnchlorür nicht weiter reduciren lässt, und beim Kochen mit Barytwasser in ein Baryumsalz übergeht, welches nach der annähernd stimmenden Analyse von Prinz als amidohemipinsaures Baryum anzusehen ist [2]).

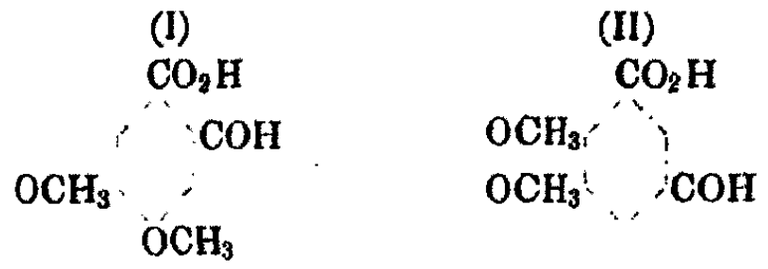
Die hervorgehobenen Schwierigkeiten lassen sich nun aber sämmtlich leicht beheben, wenn man der sog. Azoopiansäure statt der von Prinz angenommenen die folgende Deutung giebt.

---

[1]) Journ. pr. Ch. [2], Bd. 24, S. 362.

[2]) Die Angaben von Prinz kann ich bis auf kleine Differenzen in den Schmelzpunkten der Nitro- und Azoopiansäure als correct bestätigen.

Mag der Opiansäure die bisher meist angenommene (I) oder die von Wegscheider[1]) wahrscheinlicher gemachte Formel (II) zukommen:



so wird eine eintretende Nitrogruppe in Orthostellung zum Aldehydrest wenigstens treten können. Macht man zunächst diese Annahme, so läge in der Nitroopiansäure ein, beiläufig weiter substituirter, *o*-Nitrobenzaldehyd vor, welcher sich bei der Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung wie letzterer verhalten müsste. Da aber *o*-Nitrobenzaldehyd hierbei nach Friedländer und Henriques[2]) Anthranil $C_6H_4\langle^{NH}_{CO}\rangle$, d. h. das Anhydrid der Anthranilsäure liefert, so müsste Nitroopiansäure danach »Dioxymethylanthranilcarbonsäure«, d. h. das innere Anhydrid der Amidohemipinsäure von der Formel:



liefern, was in der That mit der Zusammensetzung wie mit den Eigenschaften (Farblosigkeit, Nichtreducirbarkeit, Wasseraddition) der Azoopiansäure im besten Einklang steht.

Diese Verhältnisse der Azoopiansäure beabsichtige ich zwar ausführlicher zu untersuchen, doch lässt sich schon jetzt in sehr einfacher Weise zeigen, dass bei der Nitrirung der Opiansäure die Nitrogruppe wirklich in *o*-Stellung zur aldehydischen tritt. Die schöne Indigosynthese von Baeyer und Drewsen[3]), bei welcher *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aceton condensirt wird, vollzieht sich nämlich in ganz analoger Weise mit der Nitroopiansäure und liefert ein neues Indigoderivat.

Zur Darstellung des letzteren wird Nitroopiansäure in möglichst wenig Aceton gelöst, der Ueberschuss an Aceton möglichst weggekocht, mit Wasser bis zur starken Trübung verdünnt und so viel 2procentige Natronlauge zugesetzt bis die erst gelbe Farbe grünroth wird. Nachdem noch einige Zeit auf 40—50° erwärmt worden, er-

---

[1]) Monatshefte III, 348; diese Berichte XV, 2256.

[2]) Diese Berichte XV, 2105 und 2572.

[3]) Diese Berichte XV, 2860.

füllt sich die Flüssigkeit mit grünen Flocken, welche unter dem Mikroskop als aus grünen Krystallfädchen bestehend erkannt werden. Da dieselben wohl noch ein schwer lösliches Natronsalz sind und daher nach dem Abfiltriren beim Auswaschen etwas in Lösung gehen, setzt man dem Waschwasser einige Tropfen Salzsäure zu. Die auf dem Filter bleibende Verbindung ist zweifellos ein Indigo, welcher die substituirenden Gruppen der Opiansäure enthält.

Für die Darstellung des Farbstoffs wendet man statt des Natrons besser Barytwasser an. Der Farbstoff fällt dann als grünes Baryumsalz. Auch mit Brenztraubensäure statt des Acetons erhält man den Farbstoff.

In Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton ist er selbst in der Siedhitze unlöslich, Eisessig und Essigsäureanhydrid lösen schwach mit blaugrüner, Anilin und namentlich Phenol stärker mit grüner Farbe. In siedendem Wasser ist die Verbindung etwas, leicht schon in der Kälte bei Gegenwart von etwas Ammoniak (als Ammonsalz in Folge der vorhandenen Carboxylgruppe) mit blauer Farbe löslich, welche die Färbung und das Absorptionsspectrum (etwas nach E hin verbreitert) der Indigcarminlösung zeigt. Baryt- und Kalklösungen fällen den Farbstoff als grünflockiges Salz. Mineralsäure fällt den Farbstoff grün. Mit wenig Essigsäure angesäuerte Lösungen färben Wolle schön blau. Mit Zinkstaub und Alkali giebt der Farbstoff eine gelbe Küpe mit schönen blauen Küpenblumen; durch Luft wird sie in blauen Flocken, wohl des Zinksalzes, gefällt. Getrocknet bildet der Farbstoff eine blaugrüne Masse, welche beim trockenen Erhitzen einen dem Indigdampf ganz ähnlich gefärbten Dampf unter Zersetzung und Auftreten von Vanillegeruch giebt. Concentrirte oder rauchende Schwefelsäure löst den Farbstoff mit prachtvoll veilchenblauer Farbe, Wasser fällt ihn unverändert mit grüner Farbe, eine Sulfosäure scheint sich nicht zu bilden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt einen scharfen Absorptionsstreifen von D bis F.

Bisher habe ich nur eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Farbstoffs ausgeführt, nach welcher er die erwartete Zusammensetzung einer Tetramethoxylindigdicarbonsäure besitzt.

	Gefunden	Ber. f. $C_{16}H_4(OCH_3)_4(CO_2H)_2N_2O_2$
C	56.87	56.17 pCt.
H	4.28	3.83 »

Ich werde den Farbstoff weiter untersuchen und hoffe auch die bisher noch mangelhafte Ausbeute zu verbessern.

Wie Nitroopiansäure verhält sich auch der Nitroopiansäureäther gegen alkalische Acetonlösung.

Da die Nitroopiansäure sich leicht in genügender Menge beschaffen lässt, so beabsichtige ich an ihr einige der interessanten Reactionen, auf welche ihre Constitution als *o*-Nitrobenzaldehydderivat hinweist, eingehender zu untersuchen.

Organ. Laboratorium der tech. Hochschule zu Berlin.

---

80. Ferd. Tiemann: Ueber einige Reductionsproducte aromatischer Aldehyde.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXII; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Schwierigkeiten, auf welche ich bei Versuchen, den Glucoferulaaldehyd durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam in ein wohl charakterisirtes Alkoholglucosid überzuführen, gestossen bin[1]), haben mich veranlasst, andere Methoden zur Umwandlung von Aldehyden in Alkohole auf ihre allgemeinere Anwendbarkeit zu prüfen. Bei dieser Gelegenheit habe ich neuerdings einige Beobachtungen gemacht, welche ich alsbald mittheile, weil dadurch eine bereits vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung ergänzt, bezw. eines ihrer Ergebnisse berichtigt wird.

H. Herzfeld[2]) hat dargethan, dass bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf *p*-Oxybenzaldehyd neben dem in kaltem Wasser schwer löslichen, bei 222° schmelzenden Di-*p*-oxyhydrobenzoïn, $\overset{1}{H}O.C_6H_4.CH.OH.CH.OH.C_6H_4.\overset{4}{O}H$, welches ein aus alkalischen Flüssigkeiten gut krystallisirendes Natriumsalz bildet und daher leicht im reinen Zustande zu gewinnen ist, eine in Wasser leichter lösliche, daraus schwierig krystallisirende, bei 197.5° schmelzende Verbindung entsteht; er hat die letztere auf Grund der bei der Elementaranalyse derselben erhaltenen Zahlen als *p*-Oxybenzylalkohol, $C_6H_4.(CH_2\overset{1}{O}H)(\overset{4}{O}H)$, angesprochen.

Der *o*-Oxybenzylalkohol schmilzt bei 82° und der *m*-Oxybenzylalkohol bei 67°. Der oben angeführte Schmelzpunkt des *p*-Oxybenzylalkohols erscheint auffallend hoch, wenn man ihn mit den Schmelzpunkten seiner beiden Isomeren vergleicht und wenn man fernerhin erwägt, dass der methylirte *p*-Oxybenzylalkohol, der Anisalkohol,

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3489.

[2]) Diese Berichte X, 1267.

sich bereits bei 25° verflüssigt. Der *p*-Oxybenzylalkohol und ein bei der Hydrirung von *p*-Oxybenzaldehyd möglicherweise gebildetes zweites, mit dem oben erwähnten Körper isomeres Di-*p*-oxyhydrobenzoin weichen in ihrer elementaren Zusammensetzung nicht sehr erheblich von einander ab. Da ausserdem Herzfeld die von ihm beschriebene Verbindung in ihren Derivaten nicht weiter verfolgt hat, so sind weitere Versuche erwünscht, um die Richtigkeit der Auffassung des bei 197.5° schmelzenden Körpers als *p*-Oxybenzylalkohol zu controliren.

F. Krafft[1]) hat durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Lösung hochmolekularer Aldehyde der aliphatischen Reihe in Eisessig die Essigsäureäther der den angewandten Aldehyden entsprechenden Alkohole und durch Verseifen der zunächst gebildeten, zusammengesetzten Aether die betreffenden Alkohole selbst gewonnen.

Benzylacetat.

Diese Reaction verläuft in gleichem Sinne bei Anwendung von Benzaldehyd, welcher durch Zinkstaub und Eisessig unschwer in Essigsäurebenzyläther, $C_6H_5 . CH_2 . OC_2H_3O$, überzuführen ist. Man erhitzt zu dem Ende das Reactionsgemisch ca. 12 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden, giesst die über dem unangriffenen Zink und dem ausgeschiedenen Zinkacetat stehende Flüssigkeit in Wasser, neutralisirt die saure Lösung mit Soda oder Kreide und nimmt das Reactionsproduct in Aether auf. Die ätherische Lösung wird behufs Entfernung von unangegriffenem Benzaldehyd mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, worauf man den Aether absiedet und den Rückstand der Destillation unterwirft. Der gewonnene Essigsäurebenzyläther ist als solcher durch Verseifen zu Essigsäure und Benzylalkohol —, Bestimmung seiner Dampfdichte mittelst Luftverdrängung und die Ergebnisse der Elementaranalyse charakterisirt worden.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen:	75	74.3

Elementaranalyse.

		Theorie	Versuch
C_9	108	72.00	71.72
H_{10}	10	6.67	6.71
O_2	32	21.33	—
	150	100.00.	

Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoin.

Mit Hülfe der obigen Reaction habe ich versucht, den *p*-Oxybenzylalkohol darzustellen. Der *p*-Oxybenzaldehyd wird von Zinkstaub und

[1]) Diese Berichte XVI, 1714.

Eisessig nur langsam angegriffen. Besser reagirt der Acet-*p*-oxybenzaldehyd. Führt man die Reduction desselben unter den für die Umwandlung des Benzaldehyds in Benzylacetat angegebenen Bedingungen aus, so bleibt bei dem Verdunsten des Aethers aus der durch Schütteln mit Soda und Natriumbisulfit gereinigten, ätherischen Lösung des Reactionsproductes eine ölige, allmählich krystallinisch erstarrende Masse zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man daraus eine Verbindung in Form von weissen, kleinen Nadeln, welche bei 192° schmilzt, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löst, aus Benzol- und Chloroformlösungen auf Zusatz von Ligroïn fällt, von Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen, von concentrirter Schwefelsäure rothbraun gefärbt wird und sich nicht unzersetzt destilliren lässt.

Wäre die Reaction genau ebenso wie bei der Reduction von Benzaldehyd verlaufen, so sollte aus Acet-*p*-oxybenzaldehyd Acet-*p*-oxybenzylacetat, $C_2H_3O.\overset{4}{O}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2.O.C_2H_3O$, entstanden sein. Als Reductionsproducte des Acet-*p*-oxybenzaldehyds kommen ausserdem noch Acet-*p*-oxybenzylalkohol, $C_2H_3\overset{1}{O}.OC_6H_4.\overset{4}{C}H_3.OH$, Di-*p*-acetoxyhydrobenzoïn, $C_2H_3\overset{4}{O}.OC_6H_4.\overset{1}{C}H.OH.\overset{1}{C}H.OH.C_6H_4.O.C_2\overset{4}{H}_3O$, und dessen Diacetylabkömmlung, $C_2H_3O.OC_6H_4.CH.O.C_2H_3O.CH.OC_2H_3O.C_6H_4O.C_2H_3O$, in Frage. Vergleicht man die bei der Elementaranalyse der beschriebenen Substanz erhaltenen Zahlen mit den Werthen, welche sich aus den Formeln der soeben erwähnten vier Verbindungen ableiten, so können Zweifel darüber nicht obwalten, dass der bei 192° schmelzende Körper ein Di-*p*-acetoxyhydrobenzoïn ist.

Berechnet für Acet-*p*-oxybenzylacetat			Berechnet für Acet-*p*-oxybenzylalkohol			Berechnet für das Diacetylderivat des Di-*p*-acetoxyhydrobenzoïns		
C_{11}	132	63.46	C_9	188	65.06	C_{22}	264	63.77 pCt.
H_{12}	12	5.77	H_{10}	10	6.03	H_{22}	22	5.32 »
O_4	64	30.77	O_3	48	28.91	O_8	128	30.91 »
	208	100.00		166	100.00		414	100.00 pCt.

	Berechnet für Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoïn		Gefunden I.	II.
C_{18}	216	65.46	65.63	65.66 pCt.
H_{18}	18	5.45	5.81	5.70 »
O_6	96	29.09	—	— »
	330	100.00.		

Der bei 192° schmelzende Körper wird durch Erwärmen mit Kalilauge, welche man mit etwas Alkohol versetzt hat, leicht entacetylirt. Er geht dabei in eine bei 197—198° schmelzende Verbindung von der Formel $H\overset{4}{O}.C_6H_4.\overset{1}{C}H.OH.\overset{1}{C}H.OH.C_6H_4.\overset{4}{O}H$ über, welche identisch mit der als *p*-Oxybenzylalkohol beschriebenen Substanz ist.

Daraus ergiebt sich aber, dass die bislang für Paroxybenzylalkohol gehaltene Substanz thatsächlich ein Di-*p*-oxyhydrobenzoïn ist. Ich schlage vor, sie als Di-*p*-oxyisohydrobenzoïn zu bezeichnen, um sie von dem schwerer löslichen, bei 222° schmelzenden Di-*p*-oxyhydrobenzoïn zu unterscheiden. Die bei 192° schmelzende Acetverbindung habe ich dementsprechend Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoïn genannt.

Das Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoïn ist eine leicht krystallisirbare, unschwer zu reinigende Substanz. Die analysirten Präparate boten alle wünschenswerthen Garantien chemischer Reinheit dar. Die bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen dürfen daher als zuverlässige und die sich daraus ergebende Zusammensetzung des betreffenden Körpers darf demgemäss als sicher festgestellt betrachtet werden, obschon Di-*p*-acetoxyisohydrobenzoïn und Acet-*p*-oxybenzylalkohol sich in ihrer elementaren Zusammensetzung nicht sehr erheblich von einander unterscheiden.

Dass die mitgetheilten analytischen Ergebnisse richtig interpretirt worden sind, kann ausserdem um so weniger bezweifelt werden, als auch der *o*-Oxybenzaldehyd bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ein Derivat des Hydrobenzoïns liefert.

Di-*o*-oxyhydrobenzoïndiesoanhydrid.

Aus dem Salicylaldehyd wird auf dem angegebenen Wege eine in feinen, weissen Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen, welche bei 82° zu einem bei 30—40 mm Druck zwischen 215—220° unzersetzt siedenden, schwach nach Fenchel riechenden Oele schmilzt. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser und wird von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn leicht aufgenommen. Sie lässt sich aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiren. Der Körper schmilzt genau bei derselben Temperatur wie der *o*-Oxybenzylalkohol, das Saligenin, und giebt auch mit concentrirter Schwefelsäure die nämliche charakteristische, rothe Farbenreaction. Er unterscheidet sich indessen von dem Saligenin durch Unlöslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten; auch wird er von Mineralsäuren nur äusserst schwierig angegriffen, während Saligenin dadurch mit grösster Leichtigkeit zu amorphem Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$, condensirt wird.

Die bei der Elementaranalyse der Substanz erhaltenen Zahlen lassen ersehen, dass dieselbe das innere Anhydrid eines Di-*o*-oxyhydrobenzoïns und aus letzterem durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser entstanden ist.

$HO.C_6H_4.CH.OH.CH.OH.C_6H_4.OH = C_{14}H_{14}O_4 - 2H_2O$ giebt $C_{14}H_{10}O_2$.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_{14}	168	80.00	79.87
H_{10}	10	4.76	4.99
O_2	32	15.24	—
	210	100.00.	

Ich vermuthete anfangs, es in der beschriebenen Substanz mit dem bis jetzt vergeblich gesuchten inneren Anhydrid des Saligenins: $C_6H_4\langle^{CH_2}_{O}$, zu thun zu haben. Ein Blick auf die Werthe, welche sich aus der soeben angeführten Formel berechnen und die bei der Elementaranalyse des Condensationsproductes gefundenen Zahlen zeigt, dass diese Annahme auszuschliessen ist. Die obige Formel verlangt:

C_7	84	79.24
H_6	6	5.66
O	16	15.10
	106	100.00.

Ueberdies habe ich versucht, mir über die Molekulargrösse der Substanz durch Bestimmung ihrer Dampfdichte Aufschluss zu verschaffen. Der Körper verdampft unter gewöhnlichem Luftdruck selbst bei der Siedetemperatur des Diphenylamins ziemlich langsam; die unter Anwendung von Diphenylamin durch Luftverdrängung bestimmte Dampfdichte der Substanz hat in Folge dessen Werthe geliefert, welche, auf Luft bezogen, um circa 1.5 Einheiten zu hoch ausgefallen sind, immerhin aber ersehen lassen, dass als Molekularformel der Verbindung nur $C_{14}H_{10}O_2$ in Frage kommen kann.

Die Zusammensetzung des Körpers ist durch eine der beiden folgenden Formeln wiederzugeben:

Die bezüglich der Bildung von inneren Anhydriden aus dihydroxylirten, organischen Verbindungen vorliegenden Erfahrungen machen es wahrscheinlich, dass die chemische Constitution der beschriebenen

Substanz der zweiten Formel entspricht. Ich schlage vor, das obige Condensationsproduct als Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid zu bezeichnen.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen ergiebt sich, dass Benzaldehyd einerseits und Salicylaldehyd sowie Paraoxybenzaldehyd andererseits sich wesentlich verschieden bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig verhalten. Während der erstere durch diese Agentien leicht zu Benzylalkohol reducirt und danach in Benzylacetat umgewandelt wird, schreitet die Reduction bei den beiden aromatischen Oxyaldehyden nur bis zur Bildung hydrobenzoinartiger Substanzen vor. Aus den angeführten Beobachtungen erhellt ferner, dass der träg reagirende Paroxybenzaldehyd unter den bisher innegehaltenen Bedingungen auch durch Wasser und Natriumamalgam nur zu hydrobenzoïnartigen Körpern reducirt wird. Um zu dem *p*-Oxybenzylalkohol zu gelangen, habe ich Natrium auf die alkoholische Lösung des *p*-Oxybenzaldehyds wirken lassen und auf diesem Wege eine gut krystallisirende Verbindung erhalten, welche weit niedriger als die beiden isomeren Di-*p*-oxyhydrobenzoine schmilzt. Dieselbe giebt mit concentrirter Schwefelsäure, ebenso wie das Saligenin, eine schön rothe Farbenreaction, unterscheidet sich dadurch scharf von dem *p*-Oxybenzaldehyd und ist voraussichtlich der gesuchte *p*-Oxybenzylalkohol.

Es werden zur Zeit Versuche im hiesigen Laboratorium angestellt, um die Eigenschaften des *p*-Oxybenzylalkohols sowie die Bedingungen, unter denen derselbe aus dem *p*-Oxybenzaldehyd und auf anderen Wegen entsteht, genau festzustellen. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung wird später in einer besonderen Mittheilung berichtet werden.

Bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam reagiren die im Benzolkern substituirten Phenylacrylaldehyde noch träger als *p*-Oxybenzaldehyd. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass das Misslingen der oben erwähnten Versuche[1]): den Glucoferulaaldehyd durch Wasser und Natriumamalgam in Coniferin überzuführen, auf unvollständige Reduction des Glucoferulaaldehyds zurückzuführen ist. Ich hoffe, diese Frage in Bälde entscheiden zu können.

---

[1]) loco cit.

81. C. F. Roth: Pyridincondensation.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor nahezu drei Jahren beschäftigte ich mich mit Pyridincondensation, verliess dieses Thema jedoch, um zu den Arbeiten über Lutidin überzugehen. Damals hatte ich durch Pikrinsäure eine Base aus dem Condensationsproducte isolirt und dieselbe als ein Dipyridyl erkannt. Die interessanten Arbeiten von Skraup und Weidel über Dipyridyle liessen mich auf jene Arbeit von mir zurückkommen.

Leitet man Pyridin langsam durch rothglühende Glasröhren, so erhält man ein dickflüssiges, schwarzbraunes Oel von eigenthümlichem Geruch. Ein Theil des Pyridins wird zu Kohle verbrannt, die sich in glänzenden Krusten an die innere Röhrenwandung anlegt; ein anderer Theil bildet gasige Producte, namentlich Cyan.

Durch Fractioniren lässt sich aus diesem öligen Rohproducte kein einheitlicher Körper isoliren. Im Vacuum bei 35 mm Druck lassen sich drei grössere Fractionen trennen. Bis 240° steigt das Thermometer stetig; es destillirt ein hellgelbes, dünnflüssiges Oel, in welchem sich wenige glänzende Kryställchen abscheiden. Auch im Kühlrohr scheiden sich derartige Kryställchen ab. Zwischen 240—250° steigt das Thermometer langsam; das Destillat ist ein gelbes, dickflüssiges Oel. Von 250—300° steigt das Thermometer rasch; im Kolben bleibt eine zähe, bald erhärtende, schwarze Masse zurück.

Die mittlere Fraction 240—250° wurde bearbeitet.

Das Destillat färbt sich in Berührung mit der Luft bald dunkler, endlich schwarz. Seine wässrige Lösung reagirt auf Lakmus nicht. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Mit Mineralsäuren bildet das Destillat Salze, die wegen ihrer sehr grossen Löslichkeit schwer krystallisirt zu erhalten sind. Die Base ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure färbt die Base sofort tief schwarzbraun. Nach kurzem Stehen scheidet sich in der Mutterlauge ein Krystallbrei ab. Diese Abscheidung wird durch grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure befördert. Die anhängende Mutterlauge wird mit absolutem Alkohol abgewaschen, in welchem das salzsaure Salz nur mässig leicht löslich ist. Man erhält ein schmutzig aussehendes Chlorhydrat, welches durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdunsten im Vacuum und Abpressen schliesslich nahezu farblos gewonnen wird. Es bildet derbe, glänzende, hygroskopische Nadeln. Seine wässrige Lösung reagirt sauer. Ein Stück Fliesspapier in eine solche Lösung getaucht, wird nach kurzer Zeit hochroth gefärbt.

Das Chlorhydrat scheint nicht unzersetzt zu schmelzen. Erhitzt, färbt es sich gegen 190°, bei 200° sintert es zusammen und wird schwarz. Dabei findet Sublimation statt. Schon beim Trocknen des Salzes bei 100° tritt deutlicher Geruch nach Base auf; wahrscheinlich zersetzt sich das Salz beim Erwärmen in Säure und Base, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen.

Die Analyse des Chlorhydrats führte zu einem Dipyridyl.

0.2320 g Substanz lieferten 0.2821 g Chlorsilber, die 0.07032 g Chlor entsprechen.

	Ber. für $C_{10}H_8N_2(HCl)_2$	Gefunden
Cl	30.56	30.31 pCt.

Die Rohbase giebt mit Schwefelsäure ein sehr zerfliessliches Salz, welches nicht analysirt wurde.

Eine Lösung des Chlorhydrats der Rohbase erzeugt mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Platinchlorid schmutzig gefärbte Doppelsalze. Letzteres wurde zur Gewinnung reiner Base verwendet. Es ist in heissem, salzsäurehaltigen Wasser sehr schwer, in verdünnter Salzsäure leichter löslich. Wird nicht aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, so tritt theilweise Zersetzung ein. Später wurde dieser Uebelstand beseitigt, indem über die Rohbase eine Zeit lang heisse Wasserdämpfe geleitet wurden; nun fiel das Platindoppelsalz, auf Zusatz von Platinchlorid, aus der salzsauren Baselösung rein hellgelb aus.

Auf bekannte Weise wurde das Platindoppelsalz zerlegt und reine Base gewonnen. Die Base wird aus der kalischen Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten desselben als ein hellgelbes, dickflüssiges Oel erhalten; selbst nach langem Stehen hatte sie ihre gelbe Farbe beibehalten. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt sie keinen Geruch; erst beim Erwärmen tritt ihr eigenthümlicher aromatischer, angenehmer Geruch auf. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 280 bis 282°. Vor der Analyse wird die Base über geschmolzenem, kohlensauren Kali getrocknet.

0.1732 g Substanz gaben 0.4867 g Kohlensäure und 0.0868 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden
C	76.92	76.63 pCt.
H	5.12	5.56 »

Das Platindoppelsalz der reinen Base lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2456 g Substanz gaben 0.0846 g Platin.

	Ber. für $C_{10}H_8N_2(HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	34.38	34.44 pCt.

Pikrinsäure erzeugt in schwach saurer Chlorhydratlösung der Base eine starke Trübung, die sich bald als glanzloser, krystallinischer Niederschlag zu Boden setzt. Das Pikrat ist in Wasser und Alkohol nicht schwer löslich. Aus heissem, absolutem Alkohol lässt es sich leicht und schön umkrystallisiren. Beim Erkalten fällt es in feinen, eng in einander verfilzten, matten, hellgelben Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 208° liegt. Beim Trocknen bei 100° tritt keinerlei Geruch nach Base auf.

Es bleibt vorläufig noch unentschieden, ob vorliegendes Dipyridyl mit einem der bis jetzt bekannten, von Skraup und Weidel gefundenen Dipyridyle identisch ist oder nicht. Mit der mir zu Gebote stehenden Menge Material liess sich diese Frage nicht entscheiden.

Das neue Dipyridyl hat mit dem einen oder anderen der bekannten Dipyridyle gewisse Eigenschaften gemein, weicht aber in anderen wiederum von denen des betreffenden Dipyridyls ab, so dass die Charakterisirung meines Dipyridyls vorbehalten bleiben muss.

Kiel, im Februar 1886.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Februar 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 22. Februar 1886.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

A. Recoura, Paris;
Leo Kannstad, Wien;
Hemaiak Vahanian, Leipzig;
Albert Steche, Karl Wucherer, } Würzburg;
Thomas B. Osborn, Newstaven;
Carl Culmann, Ernst Holzmann, } Zürich;
J. D. Kobus, Wageningen;
P. Kayser, Appeldoorn;
Paul Kuntz, Erfurt;
Fr. Heusler, Bonn;
Dr. Franz Hundeshagen, Jacob Hirsch, Heinrich Piel, Ernst Fritzmann, Nic. B. Stylos, } München;
Hermann Woltereck, Leipzig;
Ferd. Müller, Carl Knobloch, Percy Sadler, } München;
Gustav Pfeiffer, G. Otten, Michael Koschnitzky, } Karlsruhe;
August Hoffmann, Freiburg i./Br.;

A. Goske, B. Haber, V. Traumann, } Heidelberg;
Dr. Albert Krüger, Karlsruhe;
Joseph Truhlár, Zürich;
Hermann Spohn, Carl vom Bauer, } Zürich;
W. H. Hobbs, Baltimore, Md., U. S. A.;
John J. M. Gill, Berlin;
John A. Miller, Buffalo.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

John Hermann Westenhoff, chem. Lab. of the Univ. of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, U. S. A. (durch A. W. Hofmann und Th. H. Norton);
Mag. pharm. Eduard Hirschsohn, Chem. d. russ. pharm. Handelsgesell. St. Petersburg (durch J. F. Holtz und E. Rennard);
Hermann P. Kunst, Luisenstr. 42c, München (durch E. Bamberger und H. v. Pechmann);
Albert Schneider, Georgenstr. 35, Berlin (durch S. Gabriel und M. Dennstedt);
Moritz Schultz, Berlin, Mittelstr. 43 (durch E. Bornemann und J. Biedermann);
Dr. J. R. Duggan, J. R. Kastle, Dr. R. D. Coale, Univ. of Maryland, } John Hopkins University } Baltimore Md., U. S. A. (durch J. Remsen und E. Renouf);
Professor Fausto Sestini, Director d. agron. Versuchsstation Pisa (durch J. F. Holtz und Th. Schuchardt);
W. Abt, Bayrstr. 13, P. Jänecke, Windmühlenstr. 46, H. Langbein, Brüderstr. 17, R. Kothe, Liebigstr. 18, } Leipzig (durch E. Beckmann und F. Just);
Eduard Steiger, Assistent am agr. chem. Labor., Othmar Buser, Assistent am kantonalen Labor., } Zürich (durch A. Weber; und K. Gosiorowski);
Wladimir Birukow, Berlin NW., Marienstr. 29, II (durch M. Ilinski und St. v. Kostanecki);
E. Ernest Graves, H. W. Picton, J. Cooksey, } Univers. College London, Grower-Street } durch R. T. Plimpton und S. Rideal).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas; Tome IV, No. 3. Leide 1885.

144. Annali di chimica et di farmacologia. Vol. III, No. 1. Milano.

26. Neues Handwörterbuch der Chemie; redig. v. von Fehling, fortges. von Carl Hell. Bd. IV, Lfrg. 2. Braunschweig 1886.

134. Roscoe, H. E. und Schorlemmer, C. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. IV. Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. II. Theil, 1. Abtheilung. Braunschweig 1886.

514. Fresenius, C. Remigius. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 15. Aufl. Braunschweig 1886.

1835. Hesekiel, Adolf. Die Pyridinbasen in der chemischen Litteratur. Ueber β-Picolin, β-Pipecolin und die Synthese einiger Homologen des Pyridins. Inaug.-Dissert. (Kiel) Hamburg 1886.

1836. Hamberg, N. P. Undersökning af ölets alkoholer.

1837. Alexejeff, P. Beiträge zur Geschichte des chemischen Laboratoriums zu Kiew. Kiew 1886. (In russischer Spr.)

66. Polytechnisches Notizblatt. Gegründet von Rud. Böttger; herausg. von Theodor Petersen. 37.—40. Jahrg. (1882—1885). Frankfurt a./M.

Der Vorsitzende: C. Scheibler. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

82. P. Boessneck: Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 11. Februar.)

[Zweite Mittheilung.]

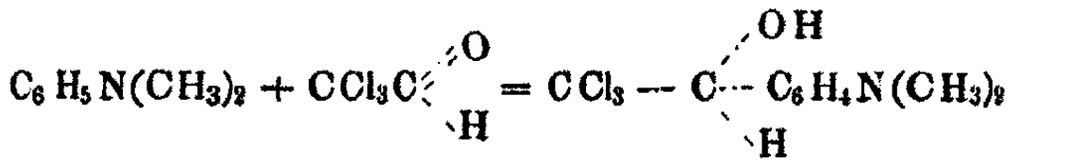
Condensation von Chloralhydrat mit Dimethylanilin.

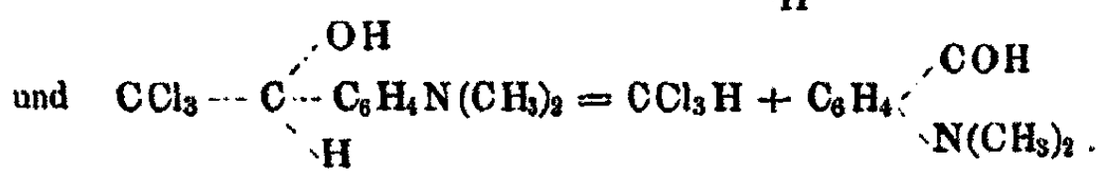
p-Dimethylamidobenzaldehyd $= p\,C_6H_4{<}^{COH}_{N(CH_3)_2}$.

Bei weiterem Verfolgen der unter obigem Titel bereits beschriebenen Reaction [1]), musste es zunächst meine Aufgabe sein, genügende Beweise für die Auffassung des durch Erhitzen mit Alkalien aus dem Condensationsproduct von Dimethylanilin und Chloralhydrat erhaltenen

[1]) P. Boessneck, Diese Berichte XVIII, 1516.

Körpers als Dimethylamidobenzaldehyd zu erbringen. Man nahm an, dass die beiden Reactionen nach folgenden Gleichungen verliefen:





Folgendes sind nun die bei einer Elementaranalyse der in vacuo bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung erhaltenen Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4{<}^{COH}_{N(CH_3)_2}$
C	72.135	72.48 pCt.
N	7.40	7.38 »

Es war leicht zu entscheiden, ob in diesem Dimethylamidobenzaldehyd ein Parasubstitutionsproduct vorlag. Durch Condensation desselben mit Dimethylanilin musste — analog der Bildung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans aus Benzaldehyd und Dimethylanilin — das Hexamethylparaleukanilin, die Leukobase des Methylviolets entstehen. Dieselbe enthält ohne Zweifel alle drei Dimethylanilinreste in der Parastellung zum verbindenden Methankohlenstoff; für zwei derselben ist die Parastellung dadurch nachgewiesen, dass es, — nach einem Patent der badischen Anilin und Sodafabrik — mit Leichtigkeit gelingt, das Tetramethyldiamidobenzophenon, Schmp. 179°, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Dimethylanilin in das Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol überzuführen. A. W. Hofmann[1]) hat das Reductionsproduct desselben mit dem von O. Fischer, Körner und German[2]) auf synthetischem Wege erhaltenen Hexamethylparaleukanilin identificirt.

Synthese des Hexamethylparaleukanilins.

Die Condensation des Dimethylamidobenzaldehyds mit Dimethylanilin unter Zuhülfenahme von Zinkchlorid erfolgt nicht bei Wasserbadtemperatur. Man muss das Gemisch der Substanzen im Oelbad bis 170° erhitzen, ehe eine Reaction eintritt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt um das Zinkchlorid zu entfernen, alsdann das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf

[1]) Diese Berichte XVIII, 767.

[2]) Diese Berichte XVI, 2909; XVII, 99.

abgetrieben, wobei das Condensationsproduct als roth gefärbte Masse zurückbleibt. Dieselbe giebt in Eisessig-Lösung mit Bleisuperoxyd eine intensive Blauvioletfärbung, enthält also das Hexamethylparaleukanilin.

Weit eleganter und glatter verläuft die Condensation, wenn man in das Gemisch von Dimethylanilin und Dimethylamidobenzaldehyd trockene Salzsäure einleitet, ohne die Masse zu kühlen. Man digerirt nach dem Absättigen mit Salzsäure etwa noch eine Stunde im kochenden Wasserbad, macht nach Zusatz von Wasser schwach alkalisch und entfernt überschüssiges Dimethylanilin durch Einleiten von Wasserdämpfen. Die zurückbleibende, erstarrende Masse giebt beim Auskochen mit Alkohol chemisch reines Hexamethylparaleukanilin, dessen Schmelzpunkt, vollständig übereinstimmend mit dem einer Probe desselben Körpers aus Orthoameisensäureäther und Dimethylanilin gewonnen, bei 172—173° C. liegend gefunden wurde. Der zur Condensation verwandte Dimethylamidobenzaldehyd ist daher ein Parasubstitutionsproduct.

Der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd war früher nur in geringer Menge erhalten worden. Die Spaltung des Dimethylamidophenyloxytrichloräthans mit wässrigem Kalihydrat ergab schlechte Ausbeuten an der Verbindung. Ein vorläufiger Versuch mit alkoholischem Kali führte zu einem günstigeren Resultat und es ist nun constatirt worden, dass diese Spaltung glatt verläuft bei Anwendung der theoretisch nöthigen Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung. Man braucht nach eingetretener Reaction nur den Alkohol im Wasserbade zu verdampfen um den *p*-Dimethylamidobenzaldehyd beim Erkalten sofort fest, ziemlich rein und in reichlicher Ausbeute zu erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von Wasser gelingt die vollständige Reinigung.

Auf diese Weise bereitet, wird der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen, die nach mancher Richtung hin von Interesse sind.

Condensation von Chloralhydrat mit Diäthylanilin.

Wie bei Anwendung von Dimethylanilin, so kann auch die Condensation von Diäthylanilin mit Chloralhydrat in verschiedener Weise eintreten. Auch hier kann man jedoch durch Einhalten einer bestimmten Temperatur den Verlauf der Reaction beliebig leiten. Arbeitet man nämlich bei Wasserbadtemperatur (20 Th. Chloralhydrat, 50 Th. Diäthylanilin, 10 Th. Zinkchlorid), so färbt sich die Masse bald blaugrün und wird nach etwa 5 Stunden zäh. Man löst in verdünnter Schwefelsäure und fällt mit Ammoniak im Ueberschuss. Die aus-

geschiedene halbfeste Masse behandelt man mit Aether, wobei der Körper

$$[(C_2H_5)_2N\,C_6H_4]_3 \equiv C - C \equiv [C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H$$

rein weiss zurückbleibt. Er ist in Alkohol etwas leichter löslich als das entsprechende Dimethylanilincondensationsproduct (Fischer), giebt wie dieses durch Oxydation einen blaugrünen Farbstoff und schmilzt bei 158° C.

Aus der, nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden theerartigen Masse konnte ein krystallinischer Körper nicht gewonnen werden.

Anders verläuft die Condensation von Diäthylanilin mit Chloral bei Einhaltung niederer Temperaturen. 20 g Chloralhydrat wurden in 60 g Diäthylanilin gelöst und in die Mischung 10 g Zinkchlorid unter gutem Umrühren eingetragen. Nach etwa 2 tägigem Stehen bei circa 40° C. wurde die Masse mit Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak im Ueberschuss das Zinkoxyd gelöst und die organischen Basen mit Aether ausgeschüttelt. Das substituirte Aethanproduct (Schmp. 158°) ist dabei nicht entstanden. Die nach dem Verdunsten des Aethers durch Wasserdampf vom überschüssigen Diäthylanilin befreite Substanz wurde in starker Salzsäure gelöst und der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen haben sich am Boden des Gefässes harte Krystalle abgeschieden, die abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Man erhält auf diese Weise das

salzsaure Diäthylamidophenyloxytrichloräthan

$$(C_2H_5)_2N.C_6H_4{-}\overset{H}{\underset{(OH)}{C}}{-}CCl_3 . HCl$$

in deutlich ausgebildeten Würfeln (das niedere Homologe krystallisirte in Nadeln).

Berechnet für $(C_2H_5)_2N.C_6H_4{-}\overset{H}{\underset{(OH)}{C}}{-}CCl_3 . HCl$		Gefunden		
		I.	II.	III.
HCl	10.96	10.71	10.75	11.30 pCt.

Die aus dem Chlorhydrat mit Alkali abgeschiedene freie Base konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern hinterblieb stets als gelbes Oel, welches mit Salzsäure sofort unter Salzbildung erstarrt.

Das Diäthylamidophenyloxytrichloräthan erleidet mit Alkali dieselbe Spaltung wie sie für das Dimethylanilincondensationsproduct beschrieben wurde. Der dabei resultirende

$$p\text{-Diäthylamidobenzaldehyd} = p.C_6H_4{<}\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\CO\,H\end{matrix}$$

ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, selbst Wasser löslich und krystallisirt aus letzterem in Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 41° C.

Die Condensation der tertiären aromatischen Amine mit Chloralhydrat und Spaltung der erhaltenen Producte mit Alkali scheint ein einfacher Weg zu sein, um zu (para) substituirten aromatischen Aldehyden zu gelangen.

Leipzig-Lindenau, im Februar 1886.

83. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Wenn man bedenkt, wie viel mühevolle Untersuchungen bereits über die Säuren der Galle und namentlich über die Cholsäure ausgeführt worden sind, so muss es auffallend erscheinen, dass man bis jetzt so wenig Aufschluss über die Constitution dieser Substanzen gewonnen hat. Man ist fast versucht, diesen Umstand der bisher befolgten Einseitigkeit in der Methode der Untersuchung zuzuschreiben; dieselbe bestand fast ausschliesslich in dem Studium der Wirkung von Oxydationsmitteln. Hierbei hat man zwar eine Reihe von wohldefinirten kohlenstoffärmeren Säuren erhalten, allein dieselben sind bisher ebensowenig von bekannten Stoffen abzuleiten wie die Cholsäure selbst. Der Gedanke, dass die Verfolgung einer anderen Untersuchungsmethode vielleicht eher geeignet sei, die Cholsäure auf bekannte Verbindungen zurückzuführen, hat mich vor einigen Monaten veranlasst, mich eingehender mit der Cholsäure zu beschäftigen. Die wenigen Beobachtungen, welche mir vorliegen, möchte ich mir erlauben in Kürze aufzuzeichnen, indem ich mir vorbehalte, darüber in der Zeitschrift für physiologische Chemie eingehender zu referiren.

Die Cholsäure ist zuerst in sorgfältigster Weise von Strecker[1]) studirt worden. Dieser ausgezeichnete Forscher hat auch ihre Zusammensetzung ermittelt, und die Formel $C_{24}H_{40}O_5$, welche er für dieselbe aufstellte, ist als wohlbegründet von der Mehrzahl der heutigen Chemiker anerkannt. Durch die Untersuchungen von Hoppe-Seyler[2]), welche etwa 10 Jahre später erschienen, wurden die äusseren Charaktere dieser Verbindung, namentlich auch ihre optischen Eigenschaften noch genauer erforscht und die Beobachtungen über eine ganze Reihe krystallisirter Derivate ausgedehnt.

Bekanntlich kostet die Darstellung der Säure aus der Galle stets einige Mühe; hat man sie aber einmal im krystallisirten Zustande erhalten, so bietet die Reinigung keine Schwierigkeiten mehr; sie geschieht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, aus welchem beim Erkalten glänzende quadratische Octaëder erhalten werden, welche von Strecker[3]) analysirt und von Kopp gemessen worden sind.

Strecker glaubte die Zusammensetzung der Krystalle durch die Beobachtung des Gewichtsverlustes, welchen sie beim Erhitzen auf 120° erleiden, vollkommen festgestellt zu haben. Der Verlust betrug nach seinen Bestimmungen 9.9—10 pCt.; als Rückstand hinterblieb reine Cholsäure, und den octaëdrischen Krystallen wurde daher die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5 + 2^1/_2H_2O$ zuerkannt, welcher 9.94 pCt. Wasser entspricht. Eine Elementaranalyse ist mit den Krystallen nicht ausgeführt worden; wäre dies geschehen, so würde es Strecker nicht entgangen sein, dass die Krystalle anstatt $2^1/_2$ Moleküle Wasser 1 Molekül Alkohol enthalten, und somit die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O = C_{26}H_{46}O_6$ besitzen. Es sei mir gestattet diese Behauptung im Folgenden analytisch zu begründen.

Cholsäure, in heissem, absolutem (99.5 pCt.) Alkohol gelöst, scheidet sich bei langsamem Erkalten der Lösung in der Form so gut ausgebildeter glänzender Octaëder und Tetraëder aus, dass an der Einheitlichkeit der Verbindung Niemand zweifeln kann. Beim Erwärmen der in vacuo getrockneten Substanz auf 120—130° erhielt ich in naher Uebereinstimmung mit Strecker einen Gewichtsverlust 1. von 10.95, 2. von 10.75 pCt. $2^1/_2$ Moleküle Wasser wiegen fast genau so viel wie 1 Molekül Aethylalkohol; die Summen ihrer Gewichtseinheiten verhalten sich wie 45:46. Während eine Verbindung $C_{24}H_{40}O_5 + 2^1/_2H_2O$ 9.94 pCt. Wasser enthalten würde, entspricht der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$ ein Gehalt von 10.13 pCt. Alkohol. Die analytischen Daten von Strecker, welche genauer sind als die meinigen, sprechen also nicht gegen die Anwesenheit des Alkohols in den

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. LXVII, 1.
[2]) Hoppe-Seyler, Journ. pr. Chem. LXXXIX, 83, 257, 281.
[3]) Strecker, l. c.

Krystallen. Aus 0.2150 g der in vacuo getrockneten Krystalle wurden erhalten 0.5421 g Kohlensäure und 0.1957 g Wasser. Diese Zahlen befinden sich in Uebereinstimmung mit der Theorie der Verbindung $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$.

		Theorie	Versuch
C_{26}	312	68.72	68.76 pCt.
H_{46}	46	10.13	10.11 »
O_6	96	21.15	— »
	454	100.00	

Eine Verbindung mit $2^1/_2$ Wasser würde verlangen 63.58 pCt. Kohlenstoff und 9.95 pCt. Wasserstoff. Dass die Krystalle in der That Alkohol enthalten, kann leicht durch einen Destillationsversuch erkannt werden; beim Erhitzen von 6 g der fraglichen, in einem Siedekölbchen befindlichen Krystalle im Luftbade auf 130° konnten gegen 0.5 g einer farblosen Flüssigkeit gesammelt werden, welche den Geruch, die Brennbarkeit und alle Reactionen des Alkohols zeigte und deren Siedetemperatur 79° war; die wirklich in den Krystallen enthaltene Menge Alkohol betrug 0.6 g.

Es wird angegeben, dass die aus Alkohol erhaltenen Krystalle an der Luft verwittern. Dies mag ebensowohl durch die Feuchtigkeit als durch die Trockenheit der Luft bedingt sein, denn während die Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure kaum etwas an ihrem Gewicht verlieren, werden sie durch Wasser leicht zersetzt. Schon beim Uebergiessen mit kaltem Wasser sieht man sie trübe werden; mit dem Austritt des Alkohols aus der Verbindung ist die Aenderung der Krystallform verknüpft. Beim Kochen mit Wasser erhält man ein weisses Krystallpulver von wasserfreier Cholsäure; im Vacuum getrocknet verliert dasselbe beim Erhitzen auf 130° so gut wie nichts an Gewicht. Bei dieser Gelegenheit ist auch die Cholsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt worden. Es hat sich gezeigt, dass dabei ebenfalls wasserfreie Cholsäure erhalten wird.

Die gewonnenen mikroskopischen Krysalle (die Cholsäure löst sich nach Strecker in 750 Theilen kochenden und in 4000 Theilen kalten Wassers) konnten ohne den geringsten Gewichtsverlust längere Zeit auf 130° erhitzt werden, schmolzen bei 195° und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen, welche für die Reinheit der benutzten Cholsäure sprechen.

		Theorie	Versuch
C_{24}	288	70.59	70.42 pCt.
H_{40}	40	9.80	9.92 »
O_5	80	19.61	— »
	408	100.00	

Strecker hat festgestellt, dass die Cholsäure, aus wässrigen Flüssigkeiten krystallisirt, nicht in Octaëdern auftritt, sondern in rhom-

bischen Tafeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und welche ebenfalls von Kopp gemessen worden sind. Latschinoff [1]) hat jüngst eine Analyse bekannt gemacht, welche für einen Gehalt von $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser zu sprechen scheint. Er fand nämlich als Gewichtsverlust beim Erhitzen der prismatischen Cholsäure 6.36 pCt., während die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ nur einen solchen von 4.22 pCt. beansprucht. Die Erklärung dafür ist in dem Umstande zu suchen, dass Latschinoff die prismatischen Krystalle aus einer mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung der Cholsäure isolirte, wodurch es bedingt war, dass die Krystalle neben Wasser noch etwas Alkohol gebunden enthielten; zu eigener Information verdünnte ich eine kalte alkoholische Cholsäurelösung mit dem gleichen Volum Wasser. Innerhalb einiger Stunden hatte sich eine Menge Krystalle ausgeschieden, welche der Hauptsache nach aus schönen Prismen bestanden, jedoch, wenn auch in geringerem Maasse, Tetraëder enthielten. Im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet und auf 120 bis 130° erhitzt, verloren diese Krystalle 7.27 pCt. an Gewicht; ein Destillationsversuch belehrte mich, dass hier an Stelle von Wasser verdünnter Alkohol sich verflüchtigte. Das beste Mittel, die Cholsäure in der prismatischen Form mit 1 Molekül Krystallwasser zu erhalten, besteht in dem Krystallisiren aus verdünnter Essigsäure. In Eisessig löst sich die Cholsäure äusserst leicht; aus der sehr concentrirten heissen Lösung krystallisirt sie jedoch in Form von Nadeln in wasser- und essigsäurefreiem Zustand aus. Versetzt man eine kalte essigsaure Lösung der Cholsäure mit Wasser bis zur milchigen Färbung, so entstehen nach kurzer Zeit prismatische Krystalle, welche, wie es Strecker festgestellt hat, 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Im Vacuum getrocknet verloren nämlich 1) 0.3885 g beim Erhitzen auf 120—130° 0.0180 g Wasser oder 4.62 pCt., 2) 0.3672 g 0.0165 g Wasser oder 4.49 pCt. ihres Gewichts, während die Verbindung $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ 4.22 pCt. beansprucht.

Die Cholsäure krystallisirt sonach aus wässrigen Lösungen in zwei Zuständen: 1) wasserfrei in mikroskopischen Krystallen aus heissem Wasser, 2) in Form rhombischer Tafeln mit 1 Molekül Wasser aus kalten Lösungen, z. B. aus sehr verdünnter Essigsäure. Aus der Lösung der Säure in heissem Alkohol wird keine Cholsäure erhalten, sondern eine sehr lockere in quadratischen Octaëdern krystallisirende Verbindung derselben mit Alkohol, welche schon bei 100°, schneller bei 120—130° in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Der Gehalt dieser Verbindung an Alkohol beträgt 1 Molekül und entspricht somit dem Gehalt des prismatischen Cholsäurehydrats an Wasser. Wie man das Wasser als Krystallwasser betrachtet, kann man den

[1]) Diese Berichte XVIII, 3044.

Alkohol in der Verbindung Krystallalkohol nennen; es liegt jedoch nahe, die Addition von Wasser und Alkohol auf die ungesättigten Atomgruppen des Cholsäuremoleküls zurückzuführen, durch welche eine ähnliche Fixirung bewirkt werden mag, wie sie beim Chloral angenommen wird.

Die Additionsfähigkeit der Cholsäure beschränkt sich nicht auf den Aethylalkohol, vielmehr werden auch andere Alkohole durch dieselbe gebunden. Die dabei entstehenden Alkoholate zeigen denselben Charakter wie die Aethylverbindung; sie werden sowohl durch die Einwirkung des Wassers wie durch blosses Erhitzen zersetzt, wobei der Alkohol sich verflüchtigt. So gewinnt man z. B. eine Verbindung mit Methylalkohol in schönen Krystallen, welche jedoch nicht dem quadratischen System angehören und deren Untersuchung ich mir noch vorbehalte. Die Verbindungen mit den Homologen des Aethylalkohols in der aufsteigenden Reihe krystallisiren um so leichter, je niedriger der Kohlenstoffgehalt derselben ist; auch die ungesättigten Alkohole verbinden sich mit der Cholsäure. Man erhält aus der Lösung in Allylalkohol wohlausgebildete Krystalle einer Verbindung $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$, welche in vacuo getrocknet beim Erhitzen auf 120—130° 12.30 pCt. Allylalkohol verloren, während die Theorie der angeführten Formel 12.44 pCt. verlangt und welche bei der Verbrennung folgende Werthe ergaben:

	Theorie		Versuch
C_{27}	324	69.52	69.25 pCt.
H_{46}	46	9.87	9.83 »
O_6	96	20.61	— »
	466	100.00	

Ausser mit Alkoholen verbindet sich die Cholsäure auch mit Ketonen; wenigstens erhält man mit Aceton eine Verbindung, welche entsprechend den Alkoholaten und dem Hydrat 1 Molekül Aceton enthält; manche andere Körperklassen mögen noch dieser Addition fähig sein; die Untersuchung bedarf hier noch der Vervollständigung, welche nach Maassgabe der zu Gebote stehenden Kräfte bewirkt werden soll.

Reduction der Cholsäure.

Die zu den beschriebenen Versuchen angewendete Cholsäure war aus gefaulter Rindergalle in der Weise dargestellt worden, dass man die aus ihr durch Fällen mit Essigsäure niedergeschlagenen Säuren in Natronlauge löste, nach dem Einleiten von Kohlensäure die Lösung zur Trockne verdampfte, die zurückbleibenden Natriumsalze mit Alkohol behandelte und den alkoholischen Auszug mit Aether fällte. Cholsaures Natrium scheidet sich hierbei in farblosen Nadeln aus, welche jedoch in einer halb flüssigen braunen Masse eingebettet liegen. Al-

kohol, welcher das natürlichste Mittel scheint, diese öligen Salze zu entfernen, löst auch, namentlich wenn er wasserhaltig ist, ziemlich viel von den Krystallen; in sehr befriedigender Weise gelingt das Auswaschen mit Amylalkohol; wird der Krystallbrei mit diesem Mittel angerührt und auf dem Saugfilter wiederholt gewaschen, so hinterbleibt das cholsaure Natrium in nahezu reinem Zustande, und die daraus mit Hülfe von Mineralsäuren in Freiheit gesetzte Cholsäure ist sogleich krystallisirt und nach der Ueberführung in die Alkoholverbindung völlig rein.

Obwohl dies Verfahren in qualitativer Hinsicht nichts zu wünschen übrig lässt, waren die Ausbeuten, welche dabei erzielt wurden, nicht sehr beträchtlich; in einem Fall, in welchem die Galle besonders lange der Fäulniss ausgesetzt war, konnte auf dem angegebenen Wege gar keine Cholsäure erhalten werden, und doch waren die rohen soeben ausgefällten Gallensäuren nicht harzig, sondern körnig und verriethen eine krystallische Beschaffenheit; man sah sich daher nach einem anderen Verfahren zur Darstellung der Cholsäure aus diesen Massen um und glaubte dies in der Behandlung mit Essigsäure gefunden zu haben. Rührt man die rohen aus gefaulter Galle gefällten Säuren mit wenig Eisessig an, so sieht man alsbald einen Brei mikroskopischer farbloser Krystalle entstehen, während die amorphen braunen Verunreinigungen in die essigsaure Lösung gehen. Wird dieser Brei auf ein Saugfilter gebracht und mit Essigsäure gewaschen, so wird er vollkommen weiss und liefert getrocknet ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver.

Die Annahme, dass auf diesem Wege Cholsäure isolirt worden sei, ging jedoch bei näherer Bekanntschaft mit der Substanz bald in Zweifel über, und dieser wurde noch beträchtlich vermehrt durch die kürzlich erschienene Arbeit Latschinoff's[1]), welcher nachgewiesen hat, dass neben der Cholsäure noch eine zweite ähnliche Säure, die Choleïnsäure, aus der Galle erhalten werden kann. Nachdem sich die von mir isolirte Substanz in einigen wesentlichen Punkten von der Cholsäure verschieden gezeigt hatte, gelangte ich zu der Vermuthung, dass die Choleïnsäure möglicherweise darin enthalten sei und bin in dieser Vermuthung auch nicht getäuscht worden. Als durch Umkrystallisiren aus Eisessig die etwa noch darin vorhandene Cholsäure, und durch Behandlung mit Aether die Fettsäuren vollends entfernt waren, gelang es leicht durch mehrfach wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol aus der weissen Krystallmasse eine Substanz zu isoliren, die in allen wesentlichen Eigenschaften mit der Choleïnsäure von Latschinoff übereinstimmt und bei deren Analyse Werthe gefunden werden, welche der von Latschinoff aufgestellten Formel

[1]) Latschinoff, diese Berichte XVIII, 3044.

$C_{25}H_{42}O_4$ entsprechen. Es wurde nämlich in der bei 120 — 130° getrockneten Substanz gefunden 73.78 pCt. Kohlenstoff und 10.64 pCt. Wasserstoff, während die Formel Latschinoff's 73.89 pCt. Kohlenstoff und 10.34 pCt. Wasserstoff verlangt.

Während die Reindarstellung der Choleïnsäure in der einfachsten Weise, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, leicht geschehen kann, stösst man auf unüberwindliche Schwierigkeiten, wenn man versucht die Isolirung mit Zuhülfenahme des Baryumsalzes nach dem Verfahren von Latschinoff auszuführen. Die in Wasser fast unlöslichen krystallisirten Baryumsalze, welche man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der von der Cholsäure durch Waschen mit Essigsäure befreiten Gallensäuren gewinnt, lösen sich zunächst leicht in warmem Alkohol; beim Erkalten trübt sich die Lösung und man erhält das Baryumsalz als farblose, amorphe harte Masse. Wird diese Operation mit absolutem Alkohol vier- oder fünfmal wiederholt, so ist man nicht mehr im Stande, das Salz in alkoholische Lösung überzuführen, denn dasselbe erstarrt plötzlich zu einem dicken Brei mikroskopischer schillernder Blättchen, welche nun in absolutem Alkohol unlöslich sind; durch Hinzufügen von Wasser wird dieses Salz zersetzt, nimmt Krystallwasser auf und ist nun in Alkohol löslich. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Salz von dem stearinsauren Baryum, welches auch in verdünntem Alkohol unlöslich ist. Die Fettsäuren sind zudem der Hauptsache nach mit Hülfe von Aether so leicht den Gallensäuren zu entziehen[1]), dass hier eine grobe Verunreinigung mit Stearinsäure vollkommen ausgeschlossen ist. Das Studium dieses merkwürdigen Baryumsalzes, welches ich für eine einheitliche Verbindung halte, ist noch nicht beendigt; es hat aber zu der Erkenntniss geführt, dass aus ihm neben der Choleïnsäure noch eine andere feste Säure gewonnen wird, welche man leicht direct aus dem oben erwähnten Rohmaterial erhalten kann.

Wenn man nämlich das Umkrystallisiren der weissen Krystallmasse aus Eisessig fünf- oder sechsmal wiederholt, so erhält man radial gestellte weisse Nadeln, schwer löslich in Essigsäure, welche oberflächlich betrachtet, mit der Choleïnsäure verwechselt werden können; bei näherem Studium jedoch erweisen sie sich verschieden von dieser. Während die Choleïnsäure bei 185—190° schmilzt, liegt die Schmelztemperatur der neuen Substanz um etwa 20° niedriger, zwischen 160 und 170° und nimmt durch Umkrystallisiren, Extraction der Substanz mit Aether etc. nicht zu; eine wesentliche Verschiedenheit liegt in dem Verhalten zu Alkohol. Während die Choleïnsäure in kaltem Alkohol schwer löslich ist (nach Latschinoff schwerer als Cholsäure, welche über 20 Gewichtstheile braucht), löst sich darin

[1]) Vergl. P. Latschinoff, diese Berichte XIII, 1911.

die neue Säure mit der grössten Leichtigkeit; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man einen Syrup, welcher nach einigen Stunden vollkommen zu einer strahligen Krystallmasse, vermuthlich einer Verbindung mit Alkohol, erstarrt.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich, werden jedoch durch einen Ueberschuss von Alkali aus der Lösung als Oele niedergeschlagen; das Ammoniaksalz hinterlässt beim Erwärmen die freie Säure. Von der Cholsäure ist die Verbindung verschieden: 1) durch die Leichtlöslichkeit in Alkohol, 2) durch die Schwerlöslichkeit in Essigsäure, 3) durch den Geschmack. Während die Cholsäure eher süss als bitter schmeckt, besitzt die neue Säure einen rein bitteren Geschmack und bewirkt zugleich ein eigenthümliches Kratzen im Schlunde, ähnlich dem Saponin.

4. Das Natriumsalz der Säure wird durch 10 pCt. Natronlauge aus wässriger Lösung gefällt, während die Lösung des cholsauren Natriums unter diesen Umständen klar bleibt.

5. Das Baryumsalz der Säure wird aus ihrer selbst sehr verdünnten Lösung in Ammoniak durch Chlorbaryum in der Kälte gefällt, während zum Fällen des cholsauren Baryums Erhitzen der concentrirten Mischung erforderlich ist.

Die neue Säure steht sonach der Choleïnsäure sehr viel näher als der Cholsäure, und diesem Verhalten entspricht auch ihre Zusammensetzung. Die Analyse der bei 120—130° getrockneten Substanz hat folgende Werthe ergeben, welche mit den für die Formel $C_{24}H_{40}O_4$ berechneten zusammengestellt sind:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{24}	288	73.46	73.22	73.32 pCt.
H_{40}	40	10.21	10.17	10.39 »
O_4	64	16.33	—	— »
	392	100.00		

Die Analyse des Barymsalzes, welches aus Alkohol umkrystallisirt werden kann, zeigt, dass hier wie in der Choleïnsäure eine einbasische Säure vorliegt. Der Formel $(C_{24}H_{39}O_4)_2Ba$ entspricht:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{24}	288	62.68	62.22	— pCt.
H_{39}	39	8.48	8.67	— »
O_4	64	13.93	—	— »
Ba	68.5	14.91	—	14.66 »
	459.5	100.00		

Drückt die von mir aufgestellte Formel $C_{24}H_{40}O_4$ die wahre Zusammensetzung der neuen Säure aus, so erkennt man unschwer einen

Zusammenhang sowohl mit der Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, wie mit der Choleïnsäure, $C_{25}H_{42}O_4$. Die neue Säure kann als Cholsäure betrachtet werden, aus welcher ein Atom Sauerstoff ausgetreten ist; dem entsprechend mag sie den Namen Desoxycholsäure führen. Die Choleïnsäure ist ihr homolog, denn sie enthält eine Methylengruppe mehr (siehe Latschinoff l. c.).

Dass der Zusammenhang meiner Säure mit der Cholsäure keine leere Speculation ist, ergiebt sich aus der Thatsache, dass diese bei der Fäulniss zu Desoxycholsäure reducirt wird: $C_{24}H_{40}O_5 + H_2 = C_{24}H_{40}O_4 + H_2O$. 12 g Cholsäure von erprobter Reinheit wurden als Natriumsalz mit einer Pancreasdrüse und 6 L Wasser der Fäulniss bei 38—40° überlassen. Nach Verlauf von 4 Tagen zeigte sich keine wesentliche Veränderung; als die Fäulniss jedoch durch Hinzubringen einer neuen Pancreasdrüse frisch angeregt und die ehemalige Cholsäure nach abermals 4 Tagen isolirt wurde, zeigte sie sich wesentlich verändert. Nachdem die Säure von den anhaftenden Fettsäuren durch Behandlung mit Aether vollkommen befreit war, wurde sie aus Eisessig viermal umkrystallisirt; die gewonnenen nadelförmigen Krystalle schmolzen zwischen 160 und 170° und boten alle sonstigen Merkmale der Desoxycholsäure. Bei der Analyse der bei 120—130° getrockneten Säure wurden erhalten Kohlenstoff 72.75 pCt., Wasserstoff 10.32 pCt. Die Desoxycholsäure beansprucht 73.46 pCt. Kohlenstoff und 10.21 pCt. Wasserstoff; obwohl eine grössere Genauigkeit der Analyse wünschenswerth wäre, scheint mir doch der Nachweis geführt zu sein, dass die Cholsäure bei der Fäulniss durch Reduction in die Desoxycholsäure übergeführt wird[1]). Ob diese Reduction dem

[1]) Es möge hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. 59, 129) bereits ein Gemenge von Desoxycholsäure und Choleïnsäure in Händen gehabt und sogar analysirt hat. Er beschrieb die Substanz unter dem Namen Choloïdinsäure und verwechselte sie mit dem von Demarcay ebenso genannten, durch Erhitzen der Cholsäure entstehenden Product, dessen einheitliche Beschaffenheit später von Hoppe-Seyler (Journ. pr. Chem. 89, 33) in Frage gestellt worden ist. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass auch die Choloïdinsäure von Gorup-Besanez in Misscredit kam und bald der Vergessenheit anheim fiel. Sie wird als eine weisse, zerreibliche Masse geschildert, welche, ohne zu schmelzen, bei 120° getrocknet werden kann. Diese Masse repräsentirt die Gesammtheit der in der gefaulten Galle enthaltenen in Aether unlöslichen Säuren. Gorup-Besanez weist darauf hin, dass man um so mehr Choloïdinsäure und um so weniger Cholsäure erhält, je höher die Temperatur bei der Fäulniss war; aus dieser Aeusserung und aus den mitgetheilten Analysen der Substanz lässt sich entnehmen, dass bei lange fortgesetzter Fäulniss wohl die ganze Menge der Cholsäure zu Desoxycholsäure reducirt wird; er fand nämlich in seiner Säure 72.97 pCt. Kohlenstoff und 10.16 pCt. Wasserstoff, ein Werth, welcher dem von mir für

von Liebig gelehrten Uebergange der Aepfelsäure in Bernsteinsäure durch die Fäulniss völlig an die Seite zu stellen ist, muss die weitere Untersuchung lehren; es ist allerdings wahrscheinlich, dass auch hier eine Substitution des Hydroxyls durch Wasserstoff erfolgt, und es ist mir kein Fall bekannt, in welchem ein anders gebundenes Sauerstoffatom bei der Fäulniss eliminirt wird.

Die Cholsäure enthält mit hoher Wahrscheinlichkeit neben der Carboxylgruppe mindestens ein Hydroxyl; dies geht aus der Bildung ihres letzten Anhydrids, des Dyslisins hervor, welches unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser gebildet wird. Nach Baumstark[1]) erhält man zudem aus dem Aethylester der Cholsäure eine Benzoylverbindung, welche jedoch, da sie im amorphem Zustande gewonnen wurde, noch der näheren Untersuchung bedarf.

In welcher Form der übrige Sauerstoff in der Cholsäure enthalten ist, bleibt noch völlig räthselhaft; die bisher publicirten Forschungen haben hierüber keine positiven Fingerzeige gegeben; einige Versuche, welche ich über die Veränderung der Cholsäure durch die Wärme angestellt habe, brachten mir die Erkenntniss, dass diese Substanz bei länger andauerndem Erhitzen vollkommen, theils in gasförmige, theils in flüssige Substanzen zersetzt wird, und dass die letzteren, deren Siedetemperatur zwischen 90 und 400° liegt, in allen Fractionen sauerstoffhaltig sind. Baumstark[2]) hat bei einem ähnlichen Versuche Phenol erhalten; mir war es nicht möglich Phenol nachzuweisen, und ich glaube auch nicht, dass aromatische Kerne im Molekül der Cholsäure enthalten sind; das rohe flüssige Destillat der Cholsäure sondert sich in zwei Schichten, deren untere aus der wässerigen Lösung einer starken Säure besteht, welche meinen Erfahrungen nach Acrylsäure sein könnte. Der oberen in Wasser unlöslichen Schicht können mit Hülfe von Kalilauge kleine Mengen von Fettsäuren entzogen werden, deren Siedetemperatur sehr hoch hinauf reicht; bei weitem die Haupt-

---

die Desoxycholsäure erhaltenen sehr nahe steht und sich sehr wesentlich von dem für die Cholsäure berechneten unterscheidet.

Die »Choloïdinsäure«, welche Gorup-Besanez aus der gefaulten Galle des Schweins, sowie des Menschen isolirte, besass nach seinen Analysen dieselbe Zusammensetzung wie das Präparat der Rindergalle; es scheint mir der Mühe werth, unter Zuhülfenahme der neugewonnenen Kenntnisse, diese Gallen im gefaulten Zustande auf's Neue zu untersuchen. Die Hyocholsäure, $C_{25}H_{40}O_4$, welche Strecker (Ann. Chem. Pharm. LXX, 191) in der Schweinegalle auffand, sowie die Anthropocholsäure, deren Kenntniss wir Baeyer (Zeitschr. phys. Chem. III, 293) verdanken, könnten durch die Fäulniss in demselben Sinne reducirt werden wie die Cholsäure, vorausgesetzt, dass nicht ein Zweifel in die Einheitlichkeit dieser Verbindungen begründet erscheint.

[1]) F. Baumstark, diese Berichte VI, 1185.

[2]) F. Baumstark, diese Berichte VI, 1185 und 1377.

menge des Destillates bildet der in Alkali unlösliche Antheil, und in diesem die Fractionen, welche jenseits 300° sieden. Aus diesen viscosen Flüssigkeiten lassen sich mit Hülfe rauchender Salpetersäure Nitroverbindungen, mit Hülfe von Brom Bromverbindungen gewinnen, welche jedoch nicht in einheitliche Individuen zerlegt werden konnten, ebenso wenig wie die festen Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen; vergeblich habe ich mich bemüht, in den verschiedenen Fractionen die Glieder bekannter Körperklassen zu erkennen; weder Aldehyd- noch Ketonreactionen, welche heute in so reichlicher Auswahl zur Verfügung stehen, führten zu einem bestimmten Ergebniss. Wie bereits Baumstark gefunden hat, färben sich die Destillationsproducte mit Zucker und Schwefelsäure roth; ganz besonders thun dies die niedrig siedenden Fractionen; ich bin überzeugt, dass man an der Hand dieser Reaction den Stoff, welcher die Pettenkofer'sche Gallenreaction der Cholsäure bedingt, wird fassen können, allein hierzu darf es voraussichtlich eines bedeutenden Aufwandes von Material. Besonders aber gebe ich mich der Hoffnung hin, dass das consequente Studium der Desoxycholsäure einigen Aufschluss über die Atomcomplexe liefern wird, welche dem Molekül der Cholsäure zu Grunde liegen.

Freiburg, i./B., den 6. Februar 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

---

84. D. Mendelejeff: Ueber die nach den Veränderungen des specifischen Gewichtes beurtheilte chemische Association der Schwefelsäure mit Wasser.

(Uebersetzt von L. Jawein.)

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da unter den Eigenschaften der Lösungen das specifische Gewicht derselben ein grosses praktisches und theoretisches Interesse darbietet, so habe ich alles sich auf das klassische Beispiel der Schwefelsäurelösungen [1]) beziehende Material gesammelt, verglichen und (unter Mit-

[1]) Die früheren Untersuchungen (von Dalton, Vauquelin, Dorcet, Parkes, Ure und Meissner) ebenso wie einige neuere mussten bei Seite gelassen werden. Es blieben dann die Untersuchungen von Bineau, Marignac, Kremers, Kolb, Schertel, Lunge und Naef, Ostwald, Winkler und mir, wobei sich herausstellte, dass diejenigen von Marignac, Kremers und Ostwald vorzuziehen seien.

wirkung der HHrn. W. Pawlow und Tschtschenko) durch zwei neue Bestimmungen (für H_2SO_4 und H_4SO_5) vervollständigt. Die hierbei erhaltene (abgekürzte) Tabelle zeigt das mittlere specifische Gewicht bei 0^0, verglichen mit Wasser bei 4^0, im luftleeren Raume, indem die Zusammensetzung der Lösungen durch H_2SO_4 m H_2O ausgedrückt ist.

m =	s =	m =	s =	m =	s =
400	1.0099	12.5	1.2345	1	1.7943
200	1.0192	10	1.2760	0.5	1.8435
100	1.0372	5	1.4314	0	1.8528
50	1.0716	2.5	1.6102	−0.2	1.9075
25	1.1336	2	1.6655	−0.4	1.9793

Die Veränderung des specifischen Gewichtes mit der Temperatur ist in dem Ausdehnungsmodulus k entsprechend der Formel $s = s_0 (1 - kt)$ ausgedrückt, die ich bereits zum Bezeichnen der Ausdehnung angewandt habe (diese Berichte XVII, 129 R.). Da aber beim

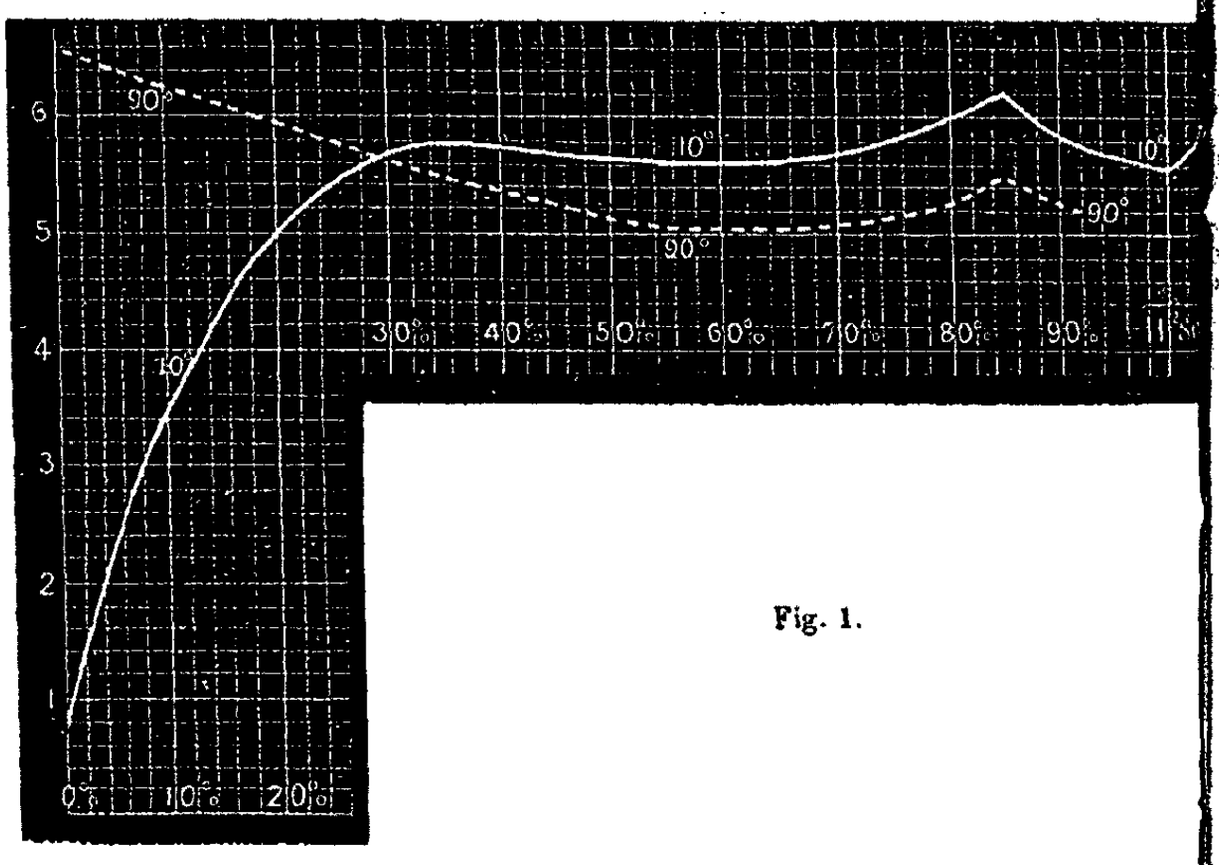


Fig. 1.

Wasser k mit der Temperatur stark zunimmt, bei der concentrirten Schwefelsäure dagegen abnimmt, so musste innerhalb enger Grenzen (20°) die Bedeutung von k nach der Formel $k = \frac{ds}{s_0 dt}$, die aus dem Begriffe über den Modulus stammt, berechnet werden. Die Gesammtheit der gesammelten Beobachtungen (hauptsächlich der von Kremers und Marignac) ergab die in der obenstehenden Zeichnung (Fig. 1) angeführten Curven für 10° und 90°, in welchen die Ordinaten k und

die Abscissen die Procente an H_2SO_4 zeigen. Die folgende Tabelle giebt einen verkürzten Auszug:

		$z = 10^0$	30^0	50^0	70^0	90^0
H_2O	$= 10000\ k =$	0.85	3.0	4.5	5.8	6.6
$m = 100$		2.25	3.8	4.7	5.7	6.3
25		4.76	5.0	5.3	5.6	6.0
12.5		5.7	5.7	5.6	5.6	5.7
6		5.6	5.6	5.4	5.3	5.2
2		5.8	5.6	5.4	5.3	5.2
1		6.2	6.0	5.8	5.7	5.5
0		5.61	5.3	—	—	—

Aus diesen Daten lässt sich bereits eine Tabelle der specifischen Gewichte der Schwefelsäurelösungen für die Temperaturen von 0^0 bis 100^0 zusammenstellen, was in der nächsten Abhandlung geschehen soll. Die oben erwähnte Gesammtheit der Beobachtungen ergab aber auch die Möglichkeit, die Anwendbarkeit der verschiedenen Ausdrücke zu untersuchen, mittelst deren man die Daten über die Veränderungen der Dichte mit denen der Zusammensetzung der Lösungen zusammenzufassen suchte. Bevor ich mich hierbei aufhalte, will ich bemerken, dass in den angeführten Versuchsdaten die Fehler in den specifischen Gewichten 0.0003 und die in dem Procentgehalte 0.05 nicht übersteigen, daher dürfen auch die zu untersuchenden Formeln, wenn sie der Wirklichkeit entsprechen sollen, keine grösseren Abweichungen zeigen.

Ure (Schweiger's Journ. f. Chem. u. Physik 1822, Bd. 35, 444) machte den ersten Versuch, den man auf folgende Weise ausdrücken kann:

$$\frac{s}{s_0} = e^{ap} \quad \text{oder} \quad p = A \log \frac{s}{s_0},$$

wo p und s die Procente an H_2SO_4 und das specifische Gewicht der Lösungen, s_0 das specifische Gewicht des Wassers, a und A Constanten bezeichnen. Bei 60^0 F. nimmt Ure für $A = 350$ an. In Wirklichkeit beträgt bei 15^0:

$p =$	20	40	60	80	100 pCt. H_2SO_4
$\frac{s}{s_0} =$	1.1425	1.3082	1.5024	1.7325	1.8387
$A =$	345.7	342.8	339.4	335.2	378.1

Eine ebenso geringe Anwendbarkeit der parabolischen Formeln $s = s_0 + bp + cp^2 + dp^3$ oder $p = a(s-s_0) + b(s-s_0)^2 + c(s-s_0)^3$ hat bereits Langberg demonstrirt (Pogg. Ann. 1843, Bd. 60, 56 und Fortschr. d. Phys. 1849, 774). Auch die hyperbolische Formel, welche viele Forscher, und namentlich Grosshans, als den einfachsten Aus-

druck der Veränderungen der Dichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ansehen, genügt ebenso wenig der Wirklichkeit. In einfachster Form kann eine solche Abhängigkeit durch die Gleichung $s = s_0 + \frac{1}{A + Bm}$ ausgedrückt werden, in welcher A und B Constanten und s_0 und s die specifischen Gewichte des Wassers und der Lösung H_2SO_4 m H_2O sind. Da bei 0^0 $s_0 = 0.99987$ und für $m = 0$ $s = 1.8528$ ist, so ergiebt sich $A = 1.1725$, und für Lösungen von verschiedener Concentration bestimmte ich daher die Grösse von B, um die geringe Anwendbarkeit der hyperbolischen Abhängigkeit zu zeigen. Die Daten beziehen sich auf $0^0/4^0$.

m	=	400	100	25	5	2	1
$\frac{1}{s - s_0}$	=	100	26.8	7.480	2.3175	1.5024	1.2588
B	=	0.247	0.256	0.252	0.229	0.165	0.086

Thomsen (Pogg. Ann. 1853, Bd. 90, 274 und Thermochem. Untersuch. 1882, Bd. 11, 436) benutzte für die Schwefelsäurelösungen die folgende Formel $y = \left(\frac{98 + 18m}{s(m+1)} \frac{s_0}{18}\right)^{2/3} = \frac{m + A}{m + B}$, in welcher A und B Constanten [1]) sind.

Da bei 0^0 für $m = 0$ $s = 1.8528$ ist, so ist $A = 2.0514$ B. Man kann daher aus einzelnen Versuchsdaten die andere Constante bestimmen:

m	=	200	100	12.5	5	2	1
B	=	0.342	0.410	0.629	0.764	0.815	0.831

Es ist also auch die Formel von Thomsen ebenso wie die anderen nicht im Stande, einigermaassen genau die Gesammtheit der Thatsachen über die Veränderungen in den Dichten der Lösungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auszudrücken. Ein ebenso negatives Resultat erhielt ich bei Untersuchung der Lösungen von Alkohol in Wasser und noch vieler anderer, eine bedeutende Löslichkeit besitzender Körper.

Es war natürlich, sich die Frage vorzulegen, woher denn eine dem Anscheine nach so einfache Erscheinung wie die Veränderung der Dichte mit der Zusammensetzung bis jetzt keine einzige Verallgemeinerung zulässt?

Mir scheint, dass die Ursache davon in dem Umstande liegt, dass die Bildung von Lösungen aus Molekülen der Körper M und N nicht durch einfache Juxtaposition (Nebeneinanderstellung) derselben vor sich geht, sondern dadurch bewirkt wird, dass aus denselben nicht allein eine oder mehrere bestimmte Verbindungen $M_m N_n$ entstehen, sondern

[1]) Bei 15^0 ist nach Thomsen $A = 1.692$ und $B = 0.870$ (l. c.).

auch eine vielseitige Einwirkung der Moleküle auf einander stattfindet. Es kann nämlich unter denselben, ausser einer Verbindung, auch eine gegenseitige Umsetzung und selbst eine Zersetzung vor sich gehen. Für den ersten Fall sind Beispiele allgemein bekannt, während für den letzten es genügt, sich auf das Beispiel des Salmiaks zu berufen, dessen Moleküle beim Auflösen, wenn auch nur theilweise, in NH_3 und HCl zerfallen, wobei eine deutliche Analogie zwischen den Vorgängen des Lösens und Verdampfens beobachtet werden kann.

Wenn aber zwischen M und N, die eine Lösung geben, eine gegenseitige chemische Einwirkung zugegeben wird, was wohl kaum Jemand läugnen wird, so sind zwei Folgerungen augenscheinlich: 1) dass die Einfachheit eines mechanischen Processes, der leicht eine algebraische Verallgemeinerung zulässt, für Lösungen, die als ein Mittel erscheinen, in welchem eine Menge chemischer Processe vor sich gehen, nicht zu erwarten ist und 2) dass unter bestimmten Verhältnissen zwischen der Anzahl der Moleküle M und N die in den Lösungen vor sich gehenden Erscheinungen die grösste Entwickelung erreichen müssen, und wie die Mehrzahl der gut untersuchten Reactionen zeigt, so muss auch hier diese grösste Entwickelung bei ganzen vielfachen Verhältnissen der Anzahl der Moleküle erwartet werden, d. h. bei einer Zusammensetzung der Lösung, die durch die chemische Formel $M_m N_n$ ausgedrückt werden kann, in der m und n ganze Zahlen sind. Diese Moleküle $M_m N_n$ müssen jedech nicht statische, sondern dynamische Einheiten darstellen.

Um die Richtigkeit dieser Thesen darzuthun, habe ich die Bearbeitung und Veröffentlichung eines besonderen Werkes (in russischer Sprache) über die Correlation der specifischen Gewichte von Lösungen mit deren Zusammensetzung in Angriff genommen, will aber jetzt als Beispiel unter den Lösungen die Schwefelsäure anführen. Oben haben wir die Bestätigung der ersten These gesehen und wollen weiter auch die zweite These bestätigen. Indem ich die Frage über die Lösungen zu einer der wichtigsten in der Chemie zähle und mir bekannt ist, dass in den Ansichten über diesen Gegenstand augenblicklich viele Widersprüche entstanden sind, hielt ich es für nützlich, mich am längsten beim klassischen Beispiele der Schwefelsäure aufzuhalten. Ich erwartete, dass sich hier am deutlichsten das Vorhandensein derjenigen chemischen Association der Moleküle zeigen lassen wird, die dem Gesetze der multiplen Proportionen unterworfen, für Lösungen schon längst von vielen Gelehrten im Stillen zugegeben wird und die in einer Reihe von gleichzeitig vor sich gehenden chemischen Processen oder im chemischen Zustande des beweglichen Gleichgewichtes besteht, analog dem Gleichgewicht einer Gasmasse, für welches Clausius auf eine so glänzende Weise den entsprechenden Ausdruck fand, welcher dann weiter von Maxwell umgearbeitet wurde. Gleichwie die Asso-

ciation der Menschen nicht nur eine sich stets erneuernde Agglomeration einzelner Theile ist, sondern dadurch charakterisirt wird, dass zwischen den entstandenen Gruppen und den einzelnen Gliedern ein fortwährender Austausch stattfindet und ausserdem auch ein Auseinanderfallen der einzelnen Gruppen und die Bildung neuer vor sich geht, ebenso associiren sich auch die Moleküle in den Lösungen. Da aber die Moleküle einer jeden Art in ihrer Bildung und gegenseitigen Einwirkung durch die Gesetze der multiplen Proportionen bestimmt werden, so erreicht unter gewissen Verhältnissen der Zusammensetzung M_mN_n [1]) die Entwickelung bestimmter gegenseitiger Einwirkungen zwischen M und N das Maximum oder Minimum der Gleichheit entgegengesetzter Reactionen. Wenn dies aber der Fall ist, so werden auf den die Eigenschaften der Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung ausdrückenden Curven bei diesen Verhältnissen »besondere Punkte« sein, die geometrisch zu bestimmen sein werden, also z. B. Maxima, Minima, Unterbrechungen, Biegungen u. s. w. Diese besonderen Punkte werden nun bei vielen, aber nicht bei allen Eigenschaften der Lösungen hervortreten. Angenommen, dass bei einer Eigenschaft, z. B. beim Brechungsexponenten, das Maximum der Abweichung vom mechanischen Gemisch bei der Zusammensetzung M_aN_b sei, so kann bei einer anderen Eigenschaft, der Cohäsion (oder Capillarität) z. B. dieselbe der Zusammensetzung M_cN_d entsprechen, weil beide Eigenschaften nicht durch dasselbe Verhalten der Moleküle bestimmt werden; der Brechungsexponent wird durch das Verhalten des sogenannten Lichtäthers und die Cohäsion durch die Beschaffenheit der freien Oberfläche bestimmt. Die Zusammensetzung M_cN_d kann in der Cohäsion, M_aN_b in dem Brechungsexponenten überhaupt gar nicht hervortreten und beide können im festen Zustande gar nicht existiren. Da aber die verschiedenen Eigenschaften in einem gegenseitigen Zusammenhange [2]) sein können, so können auch bei ihrer Untersuchung die besonderen Punkte sich als ein und dieselben erweisen, obgleich für die eine Eigenschaft hier ein Minimum und für die andere ein Maximum sein könnte. Von den Eigenschaften der Schwefelsäurelösungen sollen hier nur einige von denen durchgenommen werden, welche in directem Zusammenhange mit den specifischen Gewichten stehen.

I. Bei der Bestimmung des Ausdehnungs-Modulus k treten drei besondere Zusammensetzungen hervor (siehe Fig. 1): 1) die ungefähr

---

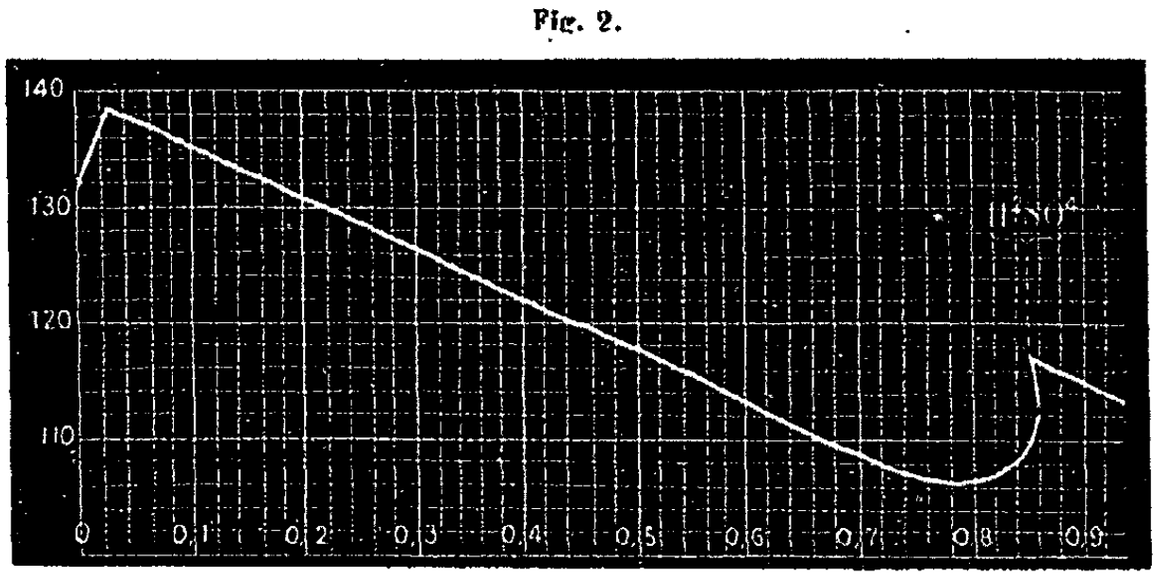
[1]) Wenn auch solche Moleküle später gar nicht entstehen würden und wenn ihre gesonderte Existenz (wie die der bestimmten Hydrate) gar nicht möglich wäre.

[2]) Die Erforschung der Lösungen würde dieses Verhalten der Eigenschaften klar legen.

30 pCt. enthaltende Lösung, für welche k bei allen Temperaturen constant ist; 2) die ungefähr 85procentige Lösung, für welche k das Maximum erreicht und 3) die Lösung mit 100 pCt., die das Maximum giebt. Die erste Lösung entspricht der Zusammensetzung, für welche Kohlrausch (Pogg. Ann. 1876, 159, 269 und 1885, 26, 207) das Maximum des Leitungsvermögens (ungefähr zu 6900) fand, und nähert sich der Zusammensetzung $2H_2SO . 25H_2O$ ($m = 12.5$). Die zweite Lösung entspricht dem im freien Zustande existirenden Bihydrate H_4SO_5 ($m = 2$) und seinem galvanischen Leitungsvermögen entspricht das relative Minimum (von circa 900). Die dritte Lösung ist das Monohydrat H_2SO_4, welchem nach Kohlrausch ein deutliches Minimum entspricht (das Leitungsvermögen ist fast $= 0$).

II. Die Werthe von $\frac{p}{s-s_0}$, wo p die Gewichtsprocente, s das spec. Gewicht der Lösung und s_0 das spec. Gewicht des Wassers ist, erleiden bei Salzen mit der Veränderung von p gewöhnlich eine regelmässige Veränderung nach dem Gesetze einer Geraden d. h., dass bei beschränkter Löslichkeit $\frac{d\left(\frac{p}{s-s_0}\right)}{dp}$ nahe einer Constanten ist, bei der Schwefelsäure jedoch, ebenso wie überhaupt bei Substanzen, die eine bedeutende Löslichkeit besitzen, ist diese Regelmässigkeit nicht vorhanden; es werden hier aber besondere Punkte bemerkt, für welche eine Veränderung in der Richtung der Curve stattfindet. Für die Schwefelsäurelösungen treten die besonderen Punkte noch deutlicher hervor, wenn $\frac{p}{s-s_0}$ in Abhängigkeit von $s-s_0$ ausgedrückt wird, wie

Fig. 2.



es auch in der vorstehenden Zeichnung (Fig. 2) geschehen ist. Besonders deutlich treten hier drei Lösungen hervor:

1) Zu Anfang nimmt auf der Ordinate der Werth von $\frac{p}{s-s_0}$ schnell zu, aber bei der Lösung vom spec. Gewicht von 1.02 (circa)

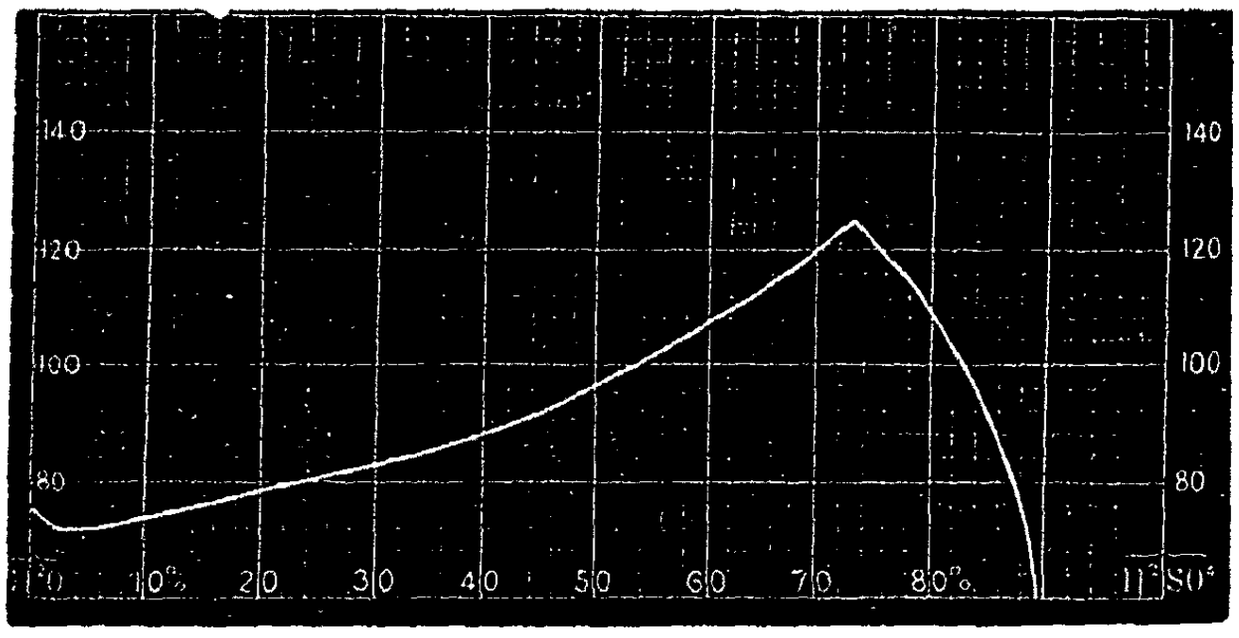
findet eine schnelle Veränderung in der Richtung oder ein Abbrechen der Curve statt, indem nach dem Ansteigen ein Fallen vor sich geht. Diese Zusammensetzung nähert sich $H_2SO_4\,100H_2O$ $\left(\frac{p}{s-s_0} = 138{,}4\right)$.

2) Von hier aus geht eine fast gerade Linie und die Lösung, für welche m = 12.5 ist, zeigt kein Hervortreten, dann aber, bei einer Lösung, für welche ungefähr m = 2 $\left(\frac{p}{s-s_0} = 109.88\right)$, beginnt eine Biegung, und ungefähr bei m = 1, d. h. für das Bihydrat H_4SO_5 erhält man ein deutliches Minimum $\left(\frac{p}{s-s_0} = 106.35\right)$, da aber die Curve hier concav ist, so tritt das Minimum nicht scharf hervor.

3) Die fortdauernde Zunahme des Werthes von $\frac{p}{s-s_0}$ äussert sich darauf durch eine charakteristische Biegung, die durch ein scharfes Abbrechen endigt, und zwar bei der Zusammensetzung des Monohydrats H_2SO_4[1]), indem ein örtliches Maximum entsteht $\left(\frac{p}{s-s_0} = 117.25\right)$, weil dann das spec. Gewicht ein Minimum erreicht.

III. Der Werth des Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$, welcher practisch die Grösse der Zunahme des specifischen Gewichtes mit der Zunahme des Gehaltes (p) an Schwefelsäure zeigt, ist für das Verständniss des Verlaufes der beim Lösen vor sich gehenden Erscheinung sehr wichtig. In Fig. 3 sind daher die Veränderungen von $\frac{ds}{dp}$ durch Auftragen der-

Fig. 8.



selben in Procenten auf den Abscissen angegeben. Auch hier treten drei Zusammensetzungen hervor: 1) Angefangen von 0 pCt., wenn

[1]) Nicht nur in seiner Nähe, sondern genau bei H_2SO_4.

$\frac{ds}{dp}$ nahe an 0.0075 ist, fällt deren Werth bis p zwischen 3 und 5 pCt. Hier liegt das Minimum (ungefähr 0.0072). Diese Zusammensetzung nähert sich wieder $H_2SO_4\,100H_2O$. 2) Von 4 pCt. an nimmt der Werth von $\frac{ds}{dp}$ allmählich zu (bei 20 pCt. beträgt er 0.0079, bei 40 pCt. 0.0090, 60 pCt. 0.0107), bis er ein deutliches Maximum erreicht (ungefähr 0.0120), das zwischen 72 und 74 pCt. liegt, d. h. entsprechend der Zusammensetzung des Trihydrats H_6SO_6, das in den vorhergehenden Curven gar nicht hervortrat. 3) Von hier an nimmt dann der Werth von $\frac{ds}{dp}$ rasch ab (bei 80 pCt. ist er 0.0113, bei 90 pCt. 0.0054, nahe bei 97.5 pCt. nahe an 0, worauf er dann negativ wird), dann schneidet die Curve die Abscissenaxe und zeigt eine Unterbrechung der Continuität genau bei 100 pCt. $= H_2SO_4$, weil die rauchende Säure eine grössere Dichte $\left(\frac{ds}{dp}\right.$ ist dann mehr als $\left.0.0140\right)$ besitzt, als das Monohydrat.

IV. Schon seit Ure (1822) ist es bekannt, dass die bei der Bildung von Lösungen aus H_2SO_4 und H_2O stattfindende Contraction ihr Maximum bei ungefähr der Bildung des Trihydrats H_6SO_6 erreicht. Langberg, Kopp, Kolb und viele andere, welche denselben Gegenstand untersuchten, sind zu demselben Schlusse gekommen. Bineau hat aber aus seinen schönen Untersuchungen (Ann. de chim. et de phys. 1848, 24, 337) über die specifischen Gewichte der Schwefelsäure-Lösungen geschlossen [1]), dass die grösste Contraction (bei 0°) nicht dem Trihydrate (73.13 pCt.), sondern der 75.5 pCt. enthaltenden Säure entspricht. Ausserdem nehmen viele an, dass bei einer Aenderung der Temperatur sich auch die Lage des Punktes der grössten Contraction ändert. Es musste daher von Neuem die Lage der grössten Contraction festgestellt werden. Bezeichnet man durch q die Contraction auf 100 Gewichtstheile ($q = \frac{p}{s_1} + \frac{100-p}{s_0} - \frac{100}{s}$, wo s das specifische Gewicht einer Lösung bedeutet, die p Gewichtsprocente H_2SO_4 vom spec. Gewicht s_1 und $100-p$ Procente Wasser, dessen spec. Gewicht s_0, enthält) und durch C die Contraction auf 100 Volumen ($C = qs$) der entstehenden Lösung, so erhalten wir den Werth dieser letzteren [2]).

---

[1]) Indem er annahm, dass von 67 bis zu 80 pCt. $s = a + bp$ ist. In Wirklichkeit befindet sich hier eine Umbiegung der Curve s nach p; folglich muss nun die Abhängigkeit nach einer Parabel wenigstens für $s = a + bp + bp^2 + cp^3$ berechnet werden.

[2]) Die grösste Contraction q auf 100 Gewichtstheile bei 0° entspricht annähernd $m = 3$, erleidet aber mit der Temperatur eine bedeutende Ablenkung, indem sie sich bei 100° $m = 2$ nähert.

m =	5	$3^1/_3$	$2^1/_2$	2	$1^3/_7$	$1^1/_2$
p =	52.13	62.02	68.53	73.13	79.22	83.05
s =	1.4314	1.5370	1.6102	1.6655	1.7382	1.7802
C =	8.80	9.83	10.24	10.50	10.44	9.97

Bei 100° erhält man für dieselben m und p ($s_0 = 0.95854$, $s_1 = 1.7557$)

C =	7.89	9.00	9.53	9.80	9.60	8.99.

Hieraus ist erstens zu ersehen, dass, in den Grenzen der möglichen Fehler, die grösste Contraction in Wirklichkeit dem Trihydrate H_6SO_6 entspricht und dass, zweitens, die Lage dieses Punktes sich bei Aenderung der Temperatur von 0° bis 400° nicht verändert, obgleich die absolute Grösse [1]) der Contraction eine bedeutende Aenderung erfährt und die grösste Ausdehnung beim Erwärmen einer anderen Lösung (dem Bihydrate) entspricht. Dieses entspricht dem, was ich schon (1865) für den Alkohol gefunden habe [2]).

Die genaue Erforschung der Veränderungen in den Dichten der Schwefelsäure-Lösungen [3]) stellt uns aber vor die Nothwendigkeit, ganz abgesehen von allen anderen chemischen Kenntnissen (über die Reactions- und Krystallisationsfähigkeit, die Bildung entsprechender Salze) und abgesehen von der Erforschung der anderen physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen, die folgenden »besonderen Punkte« anzuerkennen:

1) H_2SO_4: k erreicht das Minimum und fällt mit der Temperatur, d. h. $\frac{dk}{dt} < 0$, $\frac{p}{s-s_0}$ das Maximum, $\frac{ds}{dp}$ = Unterbrechung der Continuität.

---

[1]) Bei 60° ist die grösste Contraction geringer (= 9.70), als bei 0° und 100°.

[2]) Ausserdem will ich noch folgendes bemerken: 1) dass bei der Vorstellung, die ich hier anführe, das Wesentliche der Sache nicht verändert wird, wenn es sich auch mit der Zeit herausstellen sollte, dass die grösste Contraction nicht genau der Zusammensetzung des Trihydrats entspricht, sondern nur ungefähr, ähnlich wie das Maximum der Dichte der Lösungen der H_2SO_4 nicht bei 100 pCt., sondern bei $97^1/_2$ pCt. liegt, 2) dass beim Alkohol das Maximum der Verbindung von $3H_2O$ mit C_2H_6O entspricht und hier von $3H_2O$ mit SO_3 und 3) dass beim Alkohol und auch bei der Schwefelsäure die Veränderungen der Contraction in der Nähe des Maximums nur sehr langsam vor sich gehen.

[3]) Von H_2SO_4 bis zu SO_3, d. h. im Gebiete der rauchenden Säure, sind ganz besondere charakteristische Punkte vorhanden, aber die geringe Zahl und die Schwierigkeiten der hierzu erforderlichen Beobachtungen lassen keine genaue Beurtheilung zu.

2) H_4SO_5: k erreicht das Maximum und fällt mit der Zunahme der Temperatur, $\frac{dk}{dt} < 0$. $\frac{p}{s-s_0}$ = Minimum.

3) H_6SO_6: $\frac{ds}{dp}$ = Maximum, C = Maximum.

4) Bei ungefähr $2H_2SO_4 . 25H_2O$: (p = 30.34 pCt.) k ist constant $\left(\frac{dk}{dt} = 0\right)$.

5) Bei ungefähr H_2SO_4 $100H_2O$: (p = 5.16) (dann ist $\frac{dk}{dt} > 0$ wie beim Wasser): $\frac{p}{s-s_0}$ = Maximum, $\frac{ds}{dp}$ = Minimum.

Die zwei ersten Verbindungen krystallisiren im freien Zustande, während die drei letzten im festen Zustande bis jetzt noch nicht erhalten worden sind und aus Mangel an Mitteln zu ihrer Ausscheidung auch nicht besonders untersucht werden konnten. Vielleicht besitzen sie überhaupt nicht die Fähigkeit zu krystallisiren.

Es liegt kein Grund vor, in den intermediären Lösungen nur Moleküle einer dieser Verbindungen anzunehmen, sondern man muss zugeben, dass in jeder Lösung eine Association verschiedener Moleküle vorhanden ist, analog wie man auch in H_2SO_4 das Vorhandensein einer gewissen Menge freier Moleküle von SO_3 zugeben muss, da ja, wie Marignac gezeigt und spätere Versuche es bestätigt, ein Ausscheiden von SO_3 aus H_2SO_4 stattfindet. Die Dissociation eines Theiles der H_2SO_4 in SO_3 und H_2O erklärt auf die einfachste Weise den Umstand, dass deren specifisches Gewicht kleiner ist, als das ihrer Lösungen in Wasser, die geringe Mengen (bis zu 37 Proc.) Wasser enthalten. Ebenso muss man in einer Lösung, die z. B. die Zusammensetzung $H_2SO_4 . 2H_2O$ hat, sowohl das Vorhandensein von Molekülen des Trihydrats H_6SO_6, als auch von Molekülen $H_2SO_4 . H_2O$ und anderer Hydrate zugeben.

Zur Frage über die Association von Molekülen in Lösungen gedenke ich beim Erforschen anderer Körper zurückzukehren.

St. Petersburg, im Januar 1886.

85. Alexander Herzfeld und Heinrich Winter: Ueber Lävulose.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar von Hrn. Herzfeld.)

Vor Kurzem ist von Börnstein und dem einen von uns dargethan worden, dass bei der Oxydation der Lävulose mittelst Quecksilberoxyd und Barytwasser der Hauptmenge nach normale Trioxybuttersäure gebildet wird. Am Schlusse der Arbeit wurde darauf hingewiesen, dass auch bei der Oxydation mittelst Brom aus der Lävulose eine hochatomige Säure erhalten worden sei, deren Identität mit Trioxybuttersäure indessen festzustellen war. Wir haben inzwischen die betreffenden Untersuchungen zum Abschluss gebracht und konnten auf Grund derselben in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft vom 25. Januar dieses Jahres die Mittheilung machen, dass in der That auch bei dieser Reaction die Trioxybuttersäure gebildet wird. Das neueste Heft der Berichte der chemischen Gesellschaft enthält nun eine Abhandlung von Hönig, welcher gleichfalls die Oxydation der Lävulose in der gedachten Weise vorgenommen hat und welcher unser Resultat, die Entstehung der Trioxybuttersäure, bestätigt. Auf Grund der gedachten Mittheilung vom 25. Januar gebührt uns die Priorität der Entdeckung der Trioxybuttersäure auch unter den Einwirkungsproducten des Broms auf die Lävulose.

Im Folgenden geben wir einen kurzen Ueberblick über die betreffenden Versuche, über deren Details Hr. Winter später ausführlich berichten wird.

Zu einer Lösung von Lävulose wurde in kleinen Portionen Brom zugesetzt und damit so lange fortgefahren, als noch eine Absorption desselben statt hatte; es vergingen darüber mehrere Wochen. Die bromirte Lösung wurde darauf in derselben Weise wie bei der Darstellung der Gluconsäure zur Entfernung des Broms successive mit Bleiglätte und Silberoxyd behandelt und das Filtrat eingedampft. Dieses Filtrat, welches ein Gemenge freier Säuren darstellte, wurde zunächst wiederholentlich mit Wasser eingedampft, um die gebildete Ameisensäure zu verflüchtigen und darauf mit Aether ausgeschüttelt, um die Glycolsäure zu entfernen, kurz es wurde genau in derselben Weise damit verfahren, wie seinerzeit mit den Oxydationsproducten der Lävulose mittelst Quecksilberoxyds und Barytwasser, nur dass von der Untersuchung der so entfernten Producte, die ja schon von Kiliani ausgeführt worden ist, Abstand genommen wurde. Nach häufigem Ausschütteln mit Aether blieb eine stark saure Flüssigkeit zurück, deren Menge zu der Gesammtmenge der Oxydationsproducte jedoch verschwindend klein war. Fehling'sche Lösung wurde durch dieselbe stark reducirt, ein Zeichen, dass noch viel Lävulose zugegen war.

Um diese zu entfernen, wurde die freie Säure mittelst kohlensauren Kalks in das Kalksalz übergeführt, letzteres aus der wässrigen Lösung mit starkem Alkohol gefällt und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis alle Lävulose entfernt war und dann nach häufigem Lösen mit Wasser und vorsichtigem Fällen mit Alkohol ein weisses Salz erhalten, welches ganz das Aussehen des trioxybuttersauren Kalks zeigte. Wie schlecht die Ausbeute war, erhellt daraus, dass aus der ganzen Operation nur Substanz für wenige Analysen gewonnen wurde.

Dieselben ergaben, dass in der That trioxybuttersaurer Kalk vorlag. Es wurden 12.78 und 12.25 pCt. Calcium erhalten, während sich für trioxybuttersauren Kalk 12.90 pCt. berechnen.

Beim Trocknen, welches vorsichtig zunächst einige Stunden bei 60°, dann bei 110° ausgeführt wurde, verlor die Substanz, welche schon längere Zeit an der Luft gelegen hatte, nur noch 2 Moleküle Krystallwasser, während Herzfeld und Börnstein in dem frisch dargestellten Salz $4H_2O$ gefunden haben. Wird das Trocknen in so vorsichtiger Weise vorgenommen, wie eben angegeben, so bläht sich die Substanz nicht zu hohlen Tropfen auf.

Der Umstand, dass Trioxybuttersäure in so geringer Menge bei der Oxydation der Lävulose mit Brom und Silberoxyd erhalten worden ist, ist Schuld daran, dass dieses wichtige Spaltungsproduct dabei bis jetzt übersehen worden ist.

Bezüglich der Eigenschaften der freien Trioxybuttersäure holen wir nach, dass dieselbe rechtsdrehend ist, $\alpha_{(D)}$ ist noch nicht bestimmt.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension des Kalksalzes in absolutem Alkohol fällt die Doppelverbindung

$$[C_3H_4(OH)_3CO_2C_2H_5]_2 + CaCl_2$$

als weisser Niederschlag.

Hr. Bruhns hat den Körper sowie seine Acetylverbindung dargestellt und wird darüber demnächst berichten.

Specifische Drehung der Lävulose. Die specifische Drehung der krystallisirten Lävulose ist von dem einen[1]) von uns bereits bestimmt worden. Irrthümlicher Weise wurde angenommen, dass der damals gefundene Werth mit dem aus dem Drehungsvermögen des Invertzuckers und der Glucose berechneten übereinstimme. Erst später wurde gefunden, dass der beobachtete Werth für $\alpha_{(D)}$ ($= -69.24$; $p = 9$) gegenüber dem berechneten $\alpha_{(D)} = -90.18$ viel zu niedrig sei.

Es entstand nun die Frage, wie die Differenz, welche zwischen dem beobachteten und berechneten Werth liegt, zu erklären sei. Es lag erstens die Möglichkeit vor, dass die älteren Beobachtungen des

---

[1]) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches 1884, 430.

einen von uns, so sorgfältig sie angestellt sein mochten, mit groben Fehlern behaftet seien. Es war ferner nicht ausgeschlossen, dass in der krystallisirten Lävulose gar keine Lävulose von der Formel $C_6H_{12}O_6$ mehr vorlag, sondern ein Entwässerungsproduct dieses Körpers von geringerem Drehungsvermögen. War es doch nicht gelungen, die Krystalle direct zu analysiren, noch von den zu den optischen Beobachtungen verwandten Syrupen genaue Wasserbestimmungen auszuführen, sondern stützten sich die ganzen Berechnungen lediglich auf Kohlenstoffbestimmungen durch Elementaranalyse!

Das Drehungsvermögen der Lävulose, welches ja ein äusserst wechselndes ist, könnte durch die Behandlung mit Alkohol beeinflusst sein, es lag aber auch die Möglichkeit offen, dass mehrere Lävulosen existiren, dass z. B. die aus Inulin gewonnene nicht identisch ist mit der aus Rohrzucker erhaltenen. Die linksdrehenden Zucker sind noch so wenig untersucht, vielleicht dass der Abbau des Rohrzuckers zu mehreren intermediären linksdrehenden Producten führen kann, von denen eins der Maltose, das andere der Glucose entspricht, und von denen ersterem ein höheres Drehungsvermögen zukommt. Alle diese Fragen müssen als offene bezeichnet werden und wird ihre Beantwortung nur durch eine mühevolle Experimentaluntersuchung ermöglicht werden, von denen unsere Versuche den bescheidenen Anfang darstellen.

Es wurde zunächst ein Präparat A von krystallisirter Lävulose untersucht, welches früher dargestellt worden war. Die Substanz wurde vom Alkohol befreit, indem die Lösung wiederholentlich mit Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet wurde. Wir unternahmen es von neuem, trotz der früheren negativen Resultate, Trockenbestimmungen mit dem erhaltenen Syrup zu versuchen und erreichten diesmal endlich einen befriedigenden Erfolg. Wir trockneten den Syrup im Trockengläschen zwischen Glaspulver fein vertheilt, indem wir dies Glas in einen luftleer gemachten Kolben brachten, auf dessen Boden sich Phosphorsäureanhydrid befand. Dieser Kolben befand sich in einem Wasserbad, welches auf 60° erwärmt wurde. Beim Herausnehmen wurde das Trockengläschen sofort mit einem luftdicht eingeschlossenen Stöpsel verschlossen und gewogen.

Nach einigen Tagen trat Gewichtsconstanz ein, auch mehrtägiges weiteres Trocknen bei 60° veränderte die Substanz nicht. Die Wasserbestimmung, zusammengehalten mit der Elementaranalyse, führte zu dem Resultat, dass der in der Lösung enthaltenen Lävulose in der That die Formel $C_6H_{12}O_6$ zukomme, dass also der Zucker selbst und kein Entwässerungsproduct vorlag. Das gleiche Resultat wurde mit den übrigen untersuchten Syrupen erhalten, über die speciellen analytischen Daten wird Herr Winter berichten.

Die specifische Drehung wurde mit gütiger Erlaubniss des Herrn Geheimrath Landolt mittelst des grossen dem Verein für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches gehörigen Laurent'schen Apparates bestimmt.

Es wurde erhalten

A. $p = 20.071$ $t = 20^0$

$\alpha_{(D)} = -71.48$

früher war erhalten worden für

$p = 20.00$ $t = 20^0$

$\alpha_{(D)} = -70.59.$

Die beiden Werthe stimmen so gut überein, als man es verlangen kann, ein Beobachtungsfehler von früher lag also nicht vor.

Um ganz sicher zu gehen, wurde jetzt aus neuerdings von Trommsdorff bezogenem Inulin nochmals krystallisirte Lävulose (B) dargestellt; diesmal wurde die Entfernung des Alkohols durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad vorgenommen und unter beständigem Umrühren derselbe vollkommen verjagt. Hier wie in den anderen Fällen haben wir uns auf das sorgfältigste davon überzeugt, dass der Syrup auch nicht Spuren von Alkohol mehr enthielt.

Für $\alpha_{(D)}$ ergab sich:

B. $p = 20.197$ $t = 20^0$

$\alpha_{(D)} = -71.43$

ein Werth, der durchaus mit dem vorigen übereinstimmt.

Die durch Krystallisation aus absolutem Alkohol gewonnene Lävulose besitzt demnach die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ und lenkt in wässriger Lösung bei der angegebenen Concentration und Temperatur den polarisirten Lichtstrahl um $\alpha_{(D)} = -71.4^0$ ab.

Herr Winter hat ferner das Drehungsvermögen der krystallisirten Lävulose in absolut alkoholischer Drehung bestimmt. Es gelang damit eine Lösung herzustellen, welche 7.78 pCt. Lävulose enthielt. Der mit derselben gefundene Werth für $\alpha_{(D)}$ betrug -4.8^0. Es ist also eine bedeutende Depression des Drehungsvermögens eingetreten und damit nachgewiesen, dass die Angabe Horsin-Déons, die Drehung der Lävulose bleibe in alkoholischer Lösung dieselbe wie in wässriger, wenigstens für die absolut alkoholische Lösung nicht richtig ist.

Es wurde ferner Lävulose untersucht, die aus Invertzucker ohne Anwendung von Kalk mittelst absolutem Alkohol dargestellt war. Durch häufiges Lösen in absolutem Alkohol und fractionirte Fällung wurde dieselbe von der Glucose möglichst befreit, trotzdem aber für $\alpha_{(D)}$ nur die niedrigen Werthe von -45.13 resp. -40.18 erhalten. Es folgt daraus, dass es entweder nicht möglich ist mittelst absoluten Alkohols ein Gemenge von Glucose und Lävulose zu trennen oder

dass der Invertzucker eine Zuckerart von so niederer Linksdrehung enthält; für letzteren Umstand spräche die Thatsache, dass die frisch bereitete Lösung der festen Krystallmasse keine Birotation zeigte, wie sie durch einen Gehalt an Glucose hätte hervorgerufen werden müssen.

Herr Winter hat aus nicht krystallisirter sowohl als aus krystallisirter Lävulose nach Péligot's[1]) Angaben ein Kalksalz dargestellt, welches in Nadeln krystallisirt und dem die Formel: $C_6H_{12}O_6 . CaO . H_2O$, das ist dieselbe, die Péligot angiebt, zukommt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
CaO	21.56	21.57	22.05 pCt.

Suspendirt man das trockene Kalksalz in absoluten Alkohol und leitet Salzsäure in die abgekühlte Suspension, so löst sich zunächst das Kalksalz und nach einiger Zeit fällt ein weisser Niederschlag, welcher 48.47 pCt. Chlorcalcium enthält und wahrscheinlich einen Aether der Lävulose vorstellt, der noch näher zu untersuchen ist.

Einen charakteristischen Unterschied von der Glucose zeigt die Lävulose in ihrem Verhalten gegen salpetersaures Wismuth. Setzt man dieses Salz in Pulverform zu einem Glucosesyrup, so zersetzt es sich unter Abscheidung von basischem Wismuthnitrat gerade wie beim Zusatz von Wasser, während Lävulosesyrupe bedeutende Mengen davon zu lösen vermögen. Diese erhaltene Lösung von Lävulose-Wismuthnitrat erweist sich als eine ziemlich schwer zu handhabende Flüssigkeit, die sich schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad explosionsartig entzündet. Alkohol fällt daraus beim Erhitzen explosives Lävulose-Wismuth, welches wechselnde Mengen Wismuthnitrat angelagert enthält. Mit Chloralkalien wurden keine, dagegen mit Chlorblei eine Doppelverbindung der Lävulose erhalten. Ausführlicheren Bericht über den Fortgang der Arbeit wird demnächst Herr Winter erstatten.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 226.

86. B. Rathke: Ueber Verbindungen aus Perchlormethylmercaptan und Anilin oder Toluidin.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zugleich mit der Beschreibung des Perchlormethylmercaptans, $CCl_3 . SCl$, habe ich [1]) eine Mittheilung über seine Einwirkung auf Anilin gegeben. Es reagiren zunächst gleiche Moleküle mit einander:

$$CCl_3 . SCl + NH_2 . C_6H_5 = CCl_3 . S . NH . C_6H_5 + HCl;$$

später tritt dann weiteres Anilin in Reaction, es entstehen Triphenylguanidin, Thiocarbanilid und Thioanilin.

Fügt man nun zu der concentrirten, ätherischen Lösung des ersten Productes, welches eine gelbliche, leicht zersetzliche Flüssigkeit darstellt, alkoholisches Kali oder Ammoniak, so scheidet sich bald eine neue Verbindung in Krystallnadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von viel Thierkohle vollkommen farblos, aus Aether dann in schönen Prismen erhalten wird. Ich gab dem Körper damals die Formel $CHCl_2 . S . OC_6H_5$. Auf Stickstoff hatte ich nur durch Erhitzen mit Natronkalk geprüft, wobei weder Ammoniak noch organische Basen auftreten. Später sind mir doch Zweifel gekommen, ob der Körper nicht stickstoffhaltig sei, und die Natriumreaction gab allerdings den Beweis dafür. Ich führe die früher bereits mitgetheilten Analysen nochmals an unter Hinzufügung einer Stickstoffbestimmung.

	Berechnet für $C_7H_5NSCl_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	40.77	40.77	40.89	—	—	pCt.
H	2.43	2.86	2.90	—	—	»
S	15.56	—	—	15.22	—	»
Cl	34.42	—	—	33.76	—	»
N	6.82	—	—	—	6.76	»

Der Körper schmilzt bei 140°, nachdem er bei 136° eine röthliche Färbung anzunehmen begann, und schwärzt sich dann sehr schnell. Im Reagirglase erhitzt, zersetzt er sich fast explosionsartig unter Ausstossen rother Dämpfe, welche Azobenzol zu enthalten scheinen.

Diese Verbindung besitzt eine ziemlich ungewöhnliche Constitution. Aus 1 Molekül $CCl_3 . S . NH . C_6H_5$ durch Verlust von 1 Molekül Chlorwasserstoff entstanden, muss sie die Structur [2])

$$CCl_2 \cdots S \cdots N \cdots C_6H_5$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 211.

[2]) In ähnlicher Weise werden in der Isatogensäure ein Kohlenstoff- und ein Stickstoffatom angenommen, welche einmal direct und sodann durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms verbunden sind.

haben, wenn nicht etwa die Formel zu verdoppeln ist, wo sie dann



zu schreiben wäre.

Ganz die entsprechenden Verbindungen erhält man aus Toluidin. Versetzt man eine ätherische Lösung von 1 Molekül Perchlormethylmercaptan mit einer solchen von 2 Molekülen Paratoluidin, so fällt salzsaures Toluidin nieder, und es entsteht die Verbindung $CCl_3 . S . NH . C_7H_7$, welche bei Verdunsten der ätherischen Lösung krystallinisch zurückbleibt und durch Auflösen in warmem Petroläther von etwas braunem Oel befreit, beim Erkalten in schwach bräunlichen Krystallen erhalten wird. Dieser Körper ist sehr zersetzlich. Wird er in Alkohol gelöst und einige Zeit gekocht, so wird das in ihm enthaltene Toluidin quantitativ wiedergewonnen (als salzsaures Salz), während Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweichen und eine geringe theerige Masse sich ausscheidet. Eine in einem Fläschchen aufgehobene Probe des Körpers war nach einem Jahre vollständig zersetzt und gab an Wasser sehr viel chlorwasserstoffsaures Toluidin ab.

Wird zu der frischen ätherischen Lösung des Körpers, wie man sie durch Einwirkung von Toluidin auf Perchlormethylmercaptan erhalten hat, die alkoholische Lösung von 1 Molekül Kali getropft, so erzeugt jeder Tropfen eine rothe Färbung, welche beim Umschütteln wieder verschwindet, und die Masse gesteht breiartig. Sie wurde in Wasser gegossen, abgesogen, in warmem Aether gelöst und Alkohol zugefügt, wodurch die Verbindung $CCl_2 . S . NC_7H_7$ in weissen Nädelchen niederfällt, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether rein sind. Dieselben schmelzen bei 138° unter Bräunung. Die Verbindung ist viel weniger beständig als die aus Anilin erhaltene. Zwar kann sie ohne Veränderung aufbewahrt, auch aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt werden, aber wenn sie gekocht wird, färbt die alkoholische Lösung sich intensiv roth, und es scheiden sich bald dunkle, theerige Massen ab. Ich hatte erwartet, dass durch Austritt von Chlorwasserstoff aus dem Methyl und der Gruppe CCl_2 eine Ringschliessung, vielleicht unter gleichzeitiger Eliminirung des Schwefels, eintreten würde. Doch konnte ich, ausser etwas Toluidin, keine charakterisirbaren Zersetzungsproducte auffinden.

Ganz ähnliche Verbindungen entstehen auch aus dem Orthotoluidin. Der Körper $CCl_3 . S . NH . C_7H_7$ ist hier flüssig, $CCl_2 . S . NC_7H_7$ wohl krystallisirt, farblos, beginnt bei 134° sich zu bräunen und schmilzt unter Schwärzung und Gasentwickelung. In letzterem wurden gefunden 31.4 pCt. Chlor (berechnet 32.2 pCt.).

87. B. Rathke: Ueber die Darstellung von Methylviolett mittelst Perchlormethylmercaptan.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorigen Jahre[1]) ist den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. ein Patent ertheilt worden auf die Erzeugung von Methylviolett aus Dimethylanilin mittelst Perchlormethylmercaptan.

Auch ich habe schon vor $1^1/_2$ Jahren in gleicher Weise krystallisirtes Violett dargestellt; für mich, dem genannter Chlorschwefelkohlenstoff ein altvertrauter Körper war, lag das sehr nahe, nachdem O. Fischer gezeigt hatte, dass bei dem bis dahin üblichen Verfahren der Oxydation ein Theil des Dimethylanilins zerstört werden muss, um den Carbinolkohlenstoff zu liefern, und dass es rationeller wäre, diesen einer eigens hinzuzusetzenden, der Kohlensäure verwandten Substanz zu entnehmen. Ich habe damals meine Versuche nicht veröffentlicht, weil bald darauf die Synthese mittelst Carbonylchlorid bekannt wurde, und weil Menge und Beschaffenheit des Productes meinen Erwartungen nicht entsprachen. Das erwähnte Patent hat mich veranlasst, die Versuche neuerdings zu wiederholen und etwas zu variiren, ohne dass ich zu besseren Resultaten gelangt wäre. Da ich indess auch die Nebenproducte zum Theil kennen gelernt habe, so mag eine kurze Notiz zur Aufklärung des Processes beitragen.

Ich habe stets auf 1 Theil Perchlormethylmercaptan 2 Theile Dimethylanilin, d. i. ziemlich genau 1 Molekül : 3 Moleküle, angewendet, wie auch das Patent vorschreibt. In der Kälte wirken beide Substanzen nur äusserst langsam und unvollständig auf einander ein; erwärmt man dann im Wasserbade, so tritt selbst bei kleinen Mengen eine äusserst heftige Reaction ein, welche unter stromweisem Entweichen von Chlorwasserstoffgas sich in wenigen Augenblicken vollendet. Im Wesentlichen gleiche, doch anscheinend bessere Resultate erhielt ich, wenn, ohne zu erwärmen, Aluminiumchlorid eingetragen wurde, wobei ebenfalls eine spontane Erhitzung bis weit über 100° eintritt, die jedoch durch allmählichen Zusatz des letzteren besser in Schranken gehalten werden kann. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse, der Geruch des Mercaptans ist verschwunden. Kocht man mit Wasser aus, so bleiben theerige, grüne Massen zurück, welche äusserst unbequem werden durch ihre selbst in der Kälte noch halbflüssige Beschaffenheit, die die Trennung von der wässerigen Lösung des Violett sehr erschwert. Ihre Quantität ist besonders beträchtlich, wenn ohne Aluminiumchlorid gearbeitet wird. Diese Substanzen sind basischer Natur, sie lösen sich fast

[1]) Vergl. diese Berichte XVIII, Patentbericht S. 679.

ohne Rückstand in starker Salzsäure. Freier Schwefel ist nicht vorhanden.

Die wässerige Lösung, welche den Farbstoff enthält, giebt einen ersten Anschuss sehr schöner, goldglänzender Nadeln. (Für die Leukoverbindung daraus wurde der Schmelzpunkt 172—173° gefunden, in Uebereinstimmung mit O. Fischer's Angabe für das Hexamethylparaleukanilin.) Leider ist die Menge sehr gering; der grössere Antheil wird bei weiterem Eindampfen oder Aussalzen in halbflüssiger Form erhalten, und ein sehr erheblicher Rest konnte aus den Laugen schliesslich nur in Gestalt des äusserst schwer löslichen, syrupösen Chlorzinksalzes gewonnen werden.

Die Nebenproducte, welche den gesammten Schwefel des Chlorschwefelkohlenstoffes enthalten müssen, finden sich nun theils in dieser restirenden Lauge, theils in den oben erwähnten theerigen, grünen Massen. Zwei derselben habe ich isoliren können, nämlich geschwefeltes Dimethylanilin und Leukoviolett. Die Verbindung $S(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2$ ist von Tursini[1]) aus Dimethylanilin und Persulfocyansäure erhalten und beschrieben worden, und ich habe mich daher mit einem Vergleich der Eigenschaften und einer Bestimmung des Schwefelgehaltes begnügen können. Meine Substanz stellte, aus Alkohol krystallisirt, zunächst goldgelbe Blättchen dar; durch längeres Erhitzen mit Salzsäure und Zinn, wie Tursini es angiebt, wurde dieselbe indess fast vollständig entfärbt. Den Schmelzpunkt der Base fand ich zu 123°, den des aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirten Sulfocyansäuresalzes zu 168°. Tursini giebt an 125° und 168°. Die Schwefelbestimmung führte ich an der noch nicht mit Zinn und Salzsäure behandelten Substanz[2]) aus, um nicht etwa ein bereits verändertes Product zu analysiren; es wurde gefunden 11.90 pCt. (berechnet 11.76 pCt.). Den Angaben Tursini's kann ich noch das Folgende hinzufügen. Die Base ist in Petroleumäther wenig löslich und wird dadurch aus ihrer Schwefelkohlenstofflösung gefällt. Von verdünnter Essigsäure wird sie nicht aufgenommen und durch essigsaures Natron aus den Lösungen ihrer Salze niedergeschlagen. In Eisessig gelöst und mit Braunstein oder Bleisuperoxyd versetzt, färbt sie sich schon in der Kälte sofort tief blau.

Die Quantität der geschwefelten Base, welche ich habe abscheiden können, war zwar ziemlich gering, doch blieb wahrscheinlich viel davon in den grünen, theerigen Massen zurück, welche ich nicht weiter zerlegen konnte, denn sie zeigten die eben erwähnte Blaufärbung ebenfalls in hervorragender Weise.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 586.

[2]) Schmelzpunkt 122°.

Eine ziemlich geringe Menge von Leukoviolett fand sich in der wässerigen Lösung, welche durch Chlorzink vom Rest des Farbstoffes befreit war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den auffallend niedrigen Schmelzpunkt 82°, der sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht änderte. Es ist also weder Hexa- noch Pentamethylleukanilin und mag wohl einem Gehalt des Dimethylanilins an Monomethylanilin seine Entstehung verdanken. Seine (vollkommen farblose) Essigsäurelösung, durch Braunstein oxydirt, wurde tief violett und färbte dann Seide um Weniges röthlicher als es das Krystallviolett thut. Die Entstehung einer Leukoverbindung ist leicht verständlich. Denkt man sich das $CSCl_4$ zerlegt in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefel, deren ersterer das Violett erzeugt:

$$CCl_4 + 3C_6H_5 . N(CH_3)_2 = 3HCl + C(C_6H_4 . N[CH_3]_2)_3Cl,$$

so kann der Schwefel mit weiterem Dimethylanilin in folgender Weise reagiren:

$$S + 2C_6H_5 . N(CH_3)_2 = S(C_6H_4 . N[CH_3]_2)_2 + 2H,$$

und es würde dieser Wasserstoff sogar ausreichen, um das gesammte Violett zur Leukoverbindung zu reduciren. Offenbar verläuft der Process wenigstens zum Theil in dieser Weise, und wahrscheinlich würde es sich lohnen, die Mutterlaugen des Farbstoffes zu oxydiren. Ich vermuthe, dass ein anderer Theil des Perchlormethylmercaptans (wie es bei seiner Einwirkung auf Anilin geschieht) sich in anderer Richtung spaltet:

$$CSCl_4 = CSCl_2 + 2Cl,$$

welches Chlor dann den in der vorigen Reaction frei werdenden Wasserstoff grossentheils unschädlich macht. Weiter mag dann nach der Gleichung

$$CSCl_2 + 2C_6H_5 . N(CH_3)_2 = CS(C_6H_4 . N[CH_3]_2)_2 + 2HCl$$

ein amidirtes Thioketon entstehen, wenngleich ein solches zu fassen mir nicht gelungen ist.

Wie dem auch sei — der Umstand, dass der Schwefel ganz und gar in organische Verbindungen eingeht, für welche ein sehr erheblicher Theil des angewendeten Dimethylanilins verbraucht werden muss, lässt übersehen, dass die Ausbeuten unmöglich ganz befriedigend sein können.

Einen Augenblick hoffte ich, es würde sich dieser Ausfall dadurch ausgleichen lassen, dass auch das geschwefelte Dimethylanilin auf einen Farbstoff verarbeitet würde. Dasselbe sollte nämlich mit salpetriger Säure Methylenblau erzeugen können, unter Ausscheidung von $2H_2O$. Es fällt indess nur eine gelbe Nitroso- oder Nitroverbindung nieder. Vielleicht ist die Stellung des Schwefels zu den beiden Stickstoffatomen eine andere als im Methylenblau.

Ich füge hier noch eine Beobachtung an, die für das Verständniss der Aluminiumchloridreactionen einiges Interesse haben möchte. Als einmal zu dem Chlorschwefelkohlenstoff zunächst Aluminiumchlorid zugesetzt wurde (wobei unter Erwärmung eine salbenartige Masse entstand) und dann erst Dimethylanilin, trat bei nachherigem Erwärmen mit Wasser Chlorkohlenstoff, CCl_4, auf, von dem mehrere Cubikcentimeter abdestillirt wurden; derselbe zeigte sogleich constanten Siedepunkt. Ich hebe hervor, dass schon vor dem Zusatz des Wassers eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt worden war, ohne dass Chlorkohlenstoff aufgetreten wäre; er muss also erst durch Einwirkung des Wassers aus einer Aluminiumverbindung abgeschieden worden sein.

Marburg. Universitätslaboratorium.

88. D. Mendelejeff: Ueber die Wärmetönung als Kennzeichen der Association der Schwefelsäure und des Wassers.

[Uebersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Bei seinen Bestimmungen der Wärmetönung bei der Bildung von wässrigen Lösungen der Schwefelsäure verwandte Thomsen[1]) in der zweiten Gruppe seiner schönen Untersuchungen die doppelte Menge des schon in Lösung befindlichen Wassers. Bezeichnet man die Zusammensetzung der entstehenden Lösung durch $H_2SO_4\, m\, H_2O$, durch R die entsprechende Wärmetönung bei der Verdoppelung der Wassermenge, so erhält man die folgende Reihe:

m =	1	3	5	7	9	19	39
R_1 =	6379	4738	3690	3120	2690	1304	389 Cal.
m =	59	79	99	119	199	399	799
R_1 =	236	193	174	202	207	248	328 Cal.[2])

[1]) Diese Berichte III und Thermoch. Unters. III, 46.

[2]) Berechnet man R nach der Formel von Thomson $R = \frac{17860\, m}{m + 1.7983}$ (indem man die Differenz $R_0 - R_2$ nimmt, in welcher für R_0 in dieser Formel m und für R_2 $\frac{m-1}{2}$ eingestellt werden muss), so erhält man bis zu m = 19

In dieser Reihe ist das Minimum augenscheinlich dasjenige, welches ungefähr der Zusammensetzung $H_2SO_4\,100\,H_2O$ entspricht, von welcher man als von einem besonderen Punkt der Schwefelsäurelösungen einen Begriff bei der Durchsicht der Daten über die specifischen Gewichte der Schwefelsäurelösungen erhält[1]).

Die thermochemischen Daten von Thomsen enthalten ausserdem Angaben, die einen Aufschluss geben können über die Correlation der Wärmetönung mit der Contraction, welche bekanntlich das Trihydrat als besonderen Punkt auszeichnet (l. c.). Zu diesem Zwecke muss man aus den experimentalen Daten von Thomsen die Wärmemenge auffinden, die der Bildung eines constanten Volumens der Lösung entspricht. Wenn man die Grösse R, die nach Thomsen's Bestimmungen der Bildung von $H_2SO_4\,m\,H_2O$ (oder einer constanten Masse des Monohydrats) entspricht, durch das Gewicht ($M = 98 + m\,18$) der entstehenden Lösung dividirt, so erhält man die Anzahl der Calorien, die einem Gewichtstheil der Lösung entsprechen. Wenn man aber $\frac{R\ 100}{M}$ mit dem specifischen Gewicht multiplicirt, so erhält man die Anzahl der Calorien, die bei der Bildung von 100 Volumina der Lösung frei wird. Diese Zahl wird durch Q bezeichnet. Dieselbe bietet ein um so grösseres Interesse, weil viele Forscher, namentlich Langberg, schon längst eine Abhängigkeit der Lösungswärme von der Contraction bemerkt hatten und dabei erwarteten, dass diese sich gegenseitig bestimmen lassen werden. Auch Thomsen untersuchte, beim Erforschen der Lösungswärme, von denselben Grundlagen aus die Veränderungen des specifischen Gewichtes der Schwefelsäurelösungen. Soviel mir aber bekannt, ist dieser Gegenstand bis jetzt nicht genügend aufgeklärt[2]). Die ausgezeichneten Beobachtungen von Thomsen über die Lösungswärme der Schwefelsäure in Verbindung mit den Daten über die specifischen Gewichte der Schwefelsäurelösungen gewähren jetzt die Möglichkeit einer genauen Beurtheilung dieses Gegenstandes.

Zahlen, die den Versuchen nahe kommen, weiter aber sind die Unterschiede bedeutend. So z. B. ist für $m = 59$ nach der Formel $R_t = 515$, und dem Versuche nach $= 236$; für $m = 99$ nach der Formel $R_t = 314$, dem Versuche nach 174; für $m = 799$ nach der Formel $R_t = 40$ und dem Versuche nach 328.

[1]) Diese Berichte XIX, vorhergehende Lieferung in meiner Abhandlung über die Schwefelsäurelösungen.

[2]) Mit dem Verhalten der Lösungswärme zu den Veränderungen des specifischen Gewichts der Lösungen von Alkohol, Salpeter-, Essig- und Salzsäure, ebenso wie mit der von Alkalien und Salzen, gedenke ich mich später zu beschäftigen, wenn ich die Resultate der Untersuchungen der specifischen Gewichte ihrer Lösungen darlegen werde.

Die beigefügte Tabelle zeigt: 1) m = die Anzahl der Moleküle Wasser, das zum Monohydrat zur Bildung der Lösung $H_2SO_4 + m\ H_2O$ zugefügt wird; 2) M = das dieser Formel entsprechende Gewicht; 3) p = den Procentgehalt an H_2SO_4; 4) R nach den Bestimmungen von Thomsen — die Anzahl der Calorien, die M entstandenen Gewichtstheilen der Lösung entspricht; 5) $\frac{R}{M}$ = die Anzahl der Calorien auf 1 Gewichtstheil der Lösung; 6) Q = die Anzahl der Calorien auf 100 Volume der Lösung; 7) s = das specifische Gewicht im leeren Raume bei 18° im Verhältniss zu Wasser bei 4°; 8) V = das specifische Volumen = $\frac{M}{\delta}$; 9) r = die Contraction auf M Gewichtstheile; 10) $\frac{r\ 100}{M}$ = die Contraction auf 100 Gewichtstheile der Lösung; 11) C = die Contraction auf 100 Volumina der Lösung; 12) c = die Wärmecapacität der Lösung bei 16—20° nach den Daten von Marignac (1870) — und 13) T = die Zunahme der Temperatur bei der Bildung der Lösung aus H_2SO_4 und m H_2O.

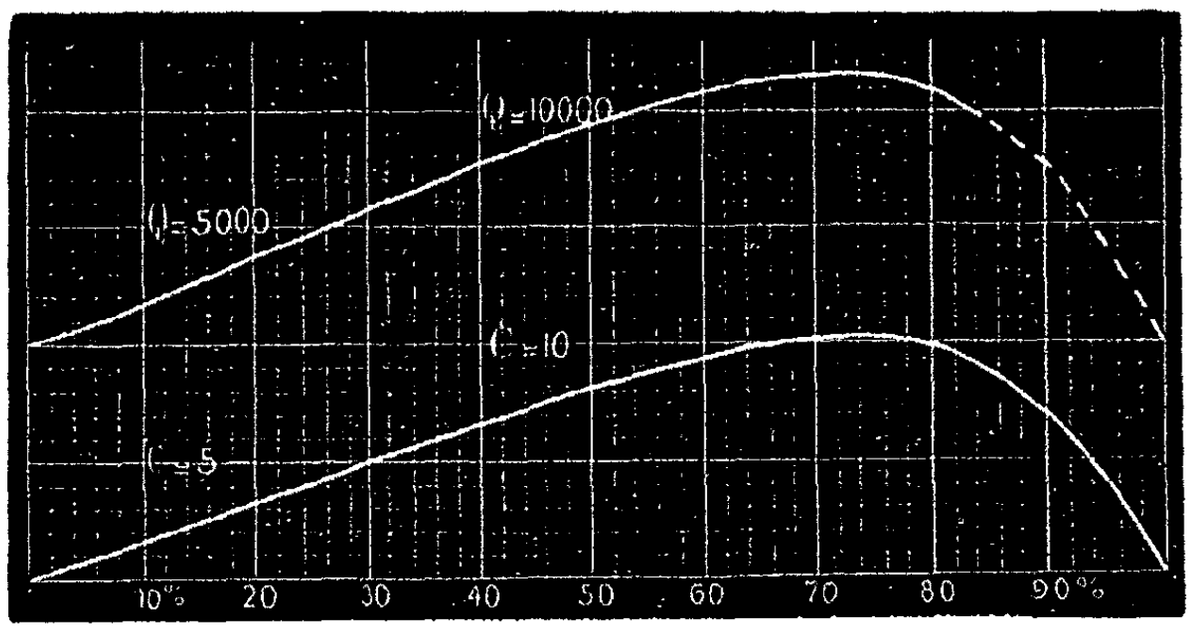
Auf dem beiliegenden Diagramm sind zwei Curven entworfen, welche die Werthe von Q und C durch die Ordinaten angeben, indem auf den Abscissen die Procentgehalte an Schwefelsäure aufgetragen sind.

(Hierauf folgen die Tabelle und das Diagramm S. 403 u. 404.)

Die Tabelle und das Diagramm zeigen, dass die Wärmemenge sich mit der Zusammensetzung der Lösung ändert, ebenso wie die Contraction C. Wenn die Contraction C von 70—80 pCt. sich nur wenig ändert, aber in der Nähe des Trihydrates H_6SO_6 (= 73.14 pCt.) dem Anscheine nach am grössten wird, ist auch in der Wärmemenge, die 100 Volumen der Lösung entspricht, von 70—80 pCt. nur eine geringe Veränderung zu bemerken, während der grösste Werth sich in der Nähe des Trihydrates befindet. Hierdurch offenbart sich der innige Zusammenhang zwischen der Wärmetönung und der Contraction. Eine genaue Proportionalität ist aber zwischen den Grössen Q und C nicht vorhanden. Bei m von 400 bis 50 ist der Wert von Q nur 700—900 mal grösser als C, bei m von 5 bis 1 dagegen ungefähr 1200 mal. Die continuirliche Veränderung der Grösse $\frac{Q}{C}$ zeigt, dass dieselbe nicht durch Versuchsfehler bedingt wird, sondern vom Wesen der Sache abhängt.

In der letzten Kolumne der Tabelle ist die Zunahme der Temperatur T gegeben, deren Berechnung ich mit Hülfe der Angaben von Thomsen für die Lösungswärmen und derjenigen von Marignac für die specifischen Wärmen ausführte. Da aus diesen letzteren Bestimmungen vollständige Angaben nur für die specifischen Wärmen, die

m	M	p pCt.	R	$\frac{R}{M}$	Q	s	V	r	$\frac{r\,100}{M}$	C	c	$T=\frac{R}{cM}$ Grad
H_2O	18	0	—	0	0	0.9986	18.02	—	0	0	1.000	0
400	7298	1.34	17314	2.37	239	1.0083	7238	25.1	0.34	0.35	0.988	2.4
200	3698	2.65	17066	4.61	469	1.0166	3638	20.5	0.55	0.56	0.975	4.7
100	1898	5.16	16859	8.88	918	1.0331	1837	18.6	0.98	1.01	0.954	9.3
49	980	10.00	16684	17.02	1816	1.0665	918.9	17.7	1.81	1.93	0.914	18.6
31	656	14.94	16502	25.16	2772	1.1020	595.28	16.79	2.56	2.82	0.876	28.7
19	440	22.27	16256	36.95	4276	1.1572	380.23	15.66	3.57	4.15	0.821	45.0
15	368	26.63	15867	43.12	5138	1.1916	308.83	14.96	4.07	4.85	0.792	54.4
9	260	37.69	14952	57.51	7387	1.2845	204.41	13.24	5.09	6.54	0.701	82.1
7	224	43.75	14257	63.65	8522	1.3389	167.26	12.34	5.51	7.37	0.646	98.5
5	188	52.13	13108	69.73	9879	1.4169	132.69	10.86	5.78	8.19	0.576	121
3	152	64.48	11137	73.27	11334	1.5469	98.262	9.245	6.09	9.41	0.500	146
2	138	73.14	9418	70.28	**11584**	1.6481	81.306	8.177	6.10	**10.06**	0.470	149
1	116	84.48	6379	54.99	9757	1.7742	65.383	6.076	5.24	9.29	0.432	127
H_2SO_4	98	100	—	0	0	1.8340	53.435	—	0	0	0.331	0



sich auf Temperaturen von 16 — 20° beziehen, entnommen werden konnten [1]), während aus den Daten von Pfaundler und Marignac bekannt ist, dass mit der Zunahme der Temperatur die specifische Wärme der Schwefelsäure-Lösungen grösser wird, so sind die Werthe von T grösser als in der Wirklichkeit. Pfaundler, der nach seinen Bestimmungen (1875) eine solche Correctur anbrachte, fand für m = 2 eine Erhöhung der Temperatur T = 152°; wenn man aber nach den Daten von Marignac urtheilt, so musste man eine viel geringere Temperatur erhalten, etwa gegen 140°, da z. B. bei m = 5 für 15—19° c = 0.5764 und für 20 — 56° schon = 0.5833 ist. Ausserdem nahm Marignac die specifische Wärme des Wassers bei 16—20° = 1 an, während es jetzt bekannt ist, dass dieselbe bei diesen Temperaturen grösser als Eins ist. Wenn man in Uebereinstimmung mit Oettingen [2]) die Daten von Henrichsen zu Grunde legt, so muss man die specifische Wärme des Wassers bei 16—20° zu 1.0146 annehmen (bei 0° c = 1). Da die specifische Wärme der Schwefelsäure-Lösungen von 18° bis 18 + T° grösser sein wird, als für c angegeben ist, so wird in der Wirklichkeit die Erhöhung der Temperatur T geringer sein, als die in der Tabelle angegebene. Der Verlauf der Curve der Temperaturen wird jedoch annähernd derselbe bleiben. Aus dem ist zu ersehen, dass beim Lösen von 1 Molekül Schwefelsäure in Molekülen Wasser die höchste Temperatur bei der Entstehung von Lösungen erreicht wird, die ihrer Zusammensetzung nach demselben Trihydrate (m = 2) nahe kommen, dem das Maximum von Q und C entspricht.

Folglich entsprechen der diesem Trihydrate H_6SO_6 sich nähernden Zusammensetzung: das Maximum von $\frac{ds}{dp}$, das Maximum der Con-

---

[1]) Archives dess., Genève 1870 Novembre.

[2]) Mémoires de l'Acad. Imp. de st. Pétersb. 1885, T. 32, No. 17, p. 41.

traction C auf 100 Volume der Lösung bei Temperaturen von 0—100°, das Maximum der Wärmemenge Q auf 100 Volume der Lösung und das Maximum der Erhöhung der Temperatur T, die beim Vermischen von H_2SO_4 und H_2O erreicht wird[1]).

Es bleibt natürlich noch die Frage übrig, ob diese Maxima dem Verhältniss von H_2SO_4 zu $2H_2O$ genau entsprechen, oder sich ihm nur nähern. Da aber die Veränderung der Eigenschaften in der Nähe des Maximums sehr langsam vor sich geht, so ist es wohl nicht so bald zu erwarten, dass man experimentelle Data erhalten wird, die zur genauen Entscheidung der gestellten Frage genügen würden. Für das Wesen der Sache, d. h. in Betreff der Frage über die Constitution der Lösungen, hat übrigens diese Entscheidung keine grosse Bedeutung, weil es für's Erste viel wichtiger ist, sich zu vergewissern, dass viele Eigenschaften der Lösungen untereinander im Zusammenhange stehen, dass die Association der Moleküle in den Lösungen sich nicht als Fall eines beweglichen Gleichgewichts darstellt, deren graduelle Veränderungen bei verschiedenen Concentrationen sich in allen Eigenschaften der Lösung äussern, wie ich es in meiner vorigen Abhandlung zu zeigen bemüht war. In diesem Sinne hat die Ausscheidung eines bestimmten Hydrates im krystallinischen Zustande nur eine untergeordnete Bedeutung, und bei der Annahme eines »besonderen Punktes« in den Eigenschaften der Lösungen, wenn auf H_2SO_4 $2H_2O$ kommen, hat man durchaus kein Recht zu behaupten, dass in allen Schwefelsäurelösungen nur das bestimmte Hydrat H_6SO_6 zugegen sei. Alles was man sagen kann und muss, läuft darauf hinaus, dass bei der Association der Moleküle von H_2SO_4 und H_2O in der Nähe des Verhältnisses H_2SO_4 zu $2H_2O$ eine Aenderung der Eigenschaften zu messen ist, die darauf hinweist, dass bei der Verdünnung des Hydrates H_6SO_6 mit Wasser und Schwefelsäure verschiedene Richtungen in der Vertheilung der sich zu der Lösung associirenden Molekülen auftreten.

St. Petersburg, im Februar 1886.

---

[1]) Bourgoin (Frémy, Encyclop. chim. T. II p. 193) giebt die Bildung des Trihydrates bei der Elektrolyse zu. Daher will ich auch erwähnen, dass dieser Zusammensetzung auch der Gyps $CaSO_4 2H_2O$ entspricht.

89. Olga Davidoff: Ein Fall der Bildung von Bernsteinsäureäthylester.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. Butlerow habe ich eine Untersuchung einiger zusammengesetzter Aether zweibasischer Säuren und zweiatomiger Alkohole unternommen. Von solchen Estern waren zwei Bernsteinsäureäthylenester bekannt. Der eine ist von Lourenço[1]) beim Erhitzen eines Gemenges von Bernsteinsäure und Aethylenglycol auf 300° erhalten; er schmilzt bei 90° und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Der zweite ist von Prof. v. Richter[2]) erhalten und stellt eine Flüssigkeit dar, die bei 212° siedet.

Durch die Eigenschaft, bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur unzersetzt zu sieden, unterscheidet sich dieser letzte Ester bedeutend von dem Ester Lourenço's, ebenso wie von den Producten, die ich beim Erhitzen von Trioxymethylen und Aethylenoxyd mit Bernsteinsäureanhydrid und von Jodmethylen mit bernsteinsaurem Silber erhalten habe. Diese Producte zersetzen sich leicht beim Erhitzen. Da Prof. v. Richter die Bedingungen, unter welchen er seinen Ester erhalten hat, nicht genauer angiebt, so suchte ich denselben aus Aethylenbromid und bernsteinsaurem Silber durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren darzustellen. Ich erhielt jedoch bei 100—110° nur Lourenço's krystallinischen Ester; bei höherer Temperatur trat Zersetzung unter Entwicklung bedeutender Mengen von Gas ein. Ich wandte mich daher brieflich an Prof. v. Richter mit der Bitte, die Bedingungen der Darstellung des in Frage stehenden Esters mir mittheilen zu wollen. Prof. v. Richter war so freundlich, mir zu antworten, dass, so viel er sich erinnere, der Ester durch Erhitzen im Rohre von Aethylenbromid mit bernsteinsaurem Kalium in alkoholischer Lösung bereitet sei. Die Gegenwart von Alkohol führte zur Vermuthung, dass der von Prof. v. Richter erhaltene Körper nicht Bernsteinsäureäthylen- sondern Bernsteinsäureäthylester, $C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2$ sei; derselbe ist bekanntlich in der That von Heintz[3]) beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol neben Aethylbernsteinsäure erhalten worden. In dem Verfahren von Prof. v. Richter konnte aber das Bernsteinsäureanhydrid durch Spaltung des Aethylenbernsteinsäureesters, welcher sich aus Aethylenbromid und bernsteinsaurem Kalium bilden musste, entstanden sein. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

---

[1]) Lourenço, Ann. chim. phys. 1863, 293.
[2]) Richter, Journ. f. pr. Chem. 20, 207.
[3]) Heintz, Jahrb. 1859, 280.

Aequivalente Mengen von entwässertem bernsteinsaurem Kalium und Aethylenbromid wurden mit absolutem Alkohol während 42 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen desselben entweicht etwas Gas. Der vom Kaliumbromid abfiltrirte flüssige Inhalt wurde bis 100° unter Anwendung eines Dephlegmators destillirt, dann die Destillation ohne Dephlegmator bis 240° fortgesetzt. Bei dieser Temperatur trat Zersetzung des Rückstandes unter Entwicklung von Kohlensäure ein. Aus dem zwischen 100—240° übergegangenen Antheile wurde nach wiederholten fractionirten Destillationen eine Hauptfraction, 215—218.5°[1]), ausgeschieden. Um die Natur des erhaltenen Körpers festzustellen, wurde ein Theil davon durch concentrirte Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° zerlegt. Dabei gaben 1.80 g Substanz 2.75 g Jodäthyl vom Siedepunkt 72° statt der für Bernsteinsäureäthylester berechneten 3.28 g. (Aus Bernsteinsäureäthylenester hätten nur 1.6 g entstehen können.) Die neben Jodäthyl erhaltene Bernsteinsäure besass den richtigen Schmelzpunkt.

Eine Dampfdichtebestimmung (in Isoamylalkoholdampf) nach der von Brühl[2]) abgeänderten Hofmann'schen Methode ergab folgende Zahlen:

p = 0.024 g; t = 131.6°; b = 766 mm; b' = 737 mm; v = 1211.51; d (bezogen auf Luft) = 6.09 (berechnet für $C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2$ 6.03).

Aus den angeführten Resultaten folgt, dass der von Prof. v. Richter erhaltene Ester in der That Bernsteinsäureäthylester ist. Es sei hier bemerkt, dass der für die Bernsteinsäure in allen Lehr-[3]) und Handwörterbüchern[4]), sowie in allen Originalabhandlungen angeführte Schmelzpunkt 180°[5]) (180.5°)[6]) nicht der richtige ist. Die Bernsteinsäure schmilzt bei 185°. Diesen Schmelzpunkt besitzt die reine, käufliche Säure, und er wird durch wiederholtes Umkrystallisiren der Säure aus Wasser nicht verändert. Denselben Schmelzpunkt besass auch die Bernsteinsäure, die ich durch Zerlegen des Aethers mit Jodwasserstoffsäure erhalten habe. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden in Capillarröhren ausgeführt, wobei das Thermometer ganz in die Heiz-

---

[1]) Der Siedepunkt von Bernsteinsäureäthylester ist 217° nach Kopp (Ann. Chem. Pharm. 95, 327); 216.5° nach Perkin (Journ. of the chem. soc. of London 45, 575) und 215.4° nach Weger (Ann. Chem. Pharm. 221, 89).

[2]) Brühl, diese Berichte IX, 1369).

[3]) Gmelin, Laubenheimer, Rosco-Schorlemmer u. A.

[4]) Fehling, Würtz, Beilstein u. A.

[5]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 95, 242. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 114, 108. Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 3, 136. Steiner, diese Berichte VII, 184. Brunner und Brandenburg, diese Berichte IX, 982 u. A.

[6]) Carius, Ann. Chem. Pharm. 142, 146.

flüssigkeit tauchte. Das Thermometer war im Anilindampfe controlirt, dessen Siedepunkt den Tabellen von Ramsay und Young[1]) entnommen war.

Chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaft in St. Petersburg.

90. K. Elbs und G. Olberg: Ueber Di-*p*-xylylketon.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus *p*-Xylol und Phosgen erhält man in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Salzsäureabspaltung Di-*p*-xylylketon. Eine beträchtliche Menge *p*-Xylol entzieht sich der Umsetzung, weil das Kohlenoxychlorid weniger energisch reagirt als viele andere Säurechloride und zum Theil auch mit den Salzsäuredämpfen gasförmig entweicht. Die Ausbeute beträgt aus diesem Grunde nur etwa 40 pCt. der berechneten. Das nicht in Reaction gegangene *p*-Xylol gewinnt man fast vollständig wieder.

Im reinen Zustande stellt das Keton eine blassgelbe, dicke Flüssigkeit dar, welche bei 325—327° C. (uncorr.) siedet und bis jetzt auch in der Winterkälte nicht erstarrte; es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther. (Ador und Rilliet[2]) haben schon früher ein Dixylylketon dargestellt, welches wahrscheinlich grösstentheils aus der Metaverbindung bestand, bei 340° C. siedete, bei —60° flüssig blieb und durch längeres Kochen in einen Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$ überging, über dessen chemische Natur und Eigenschaften sie keine weitere Angaben machten.)

Die Elementaranalyse des Ketons ergab:

	Berechnet für $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	85.7	84.9	85.5 pCt.
H	7.6	7.8	7.6 »

Durch Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge gewinnt man aus dem Keton das Di-*p*-xylylcarbinol in sehr guter Ausbeute; in Wasser ist dieser Alkohol fast unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Weingeist, woraus er in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132° C. krystallisirt. Bei der Verbrennung der Substanz fanden wir ihren Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch, eine Beob-

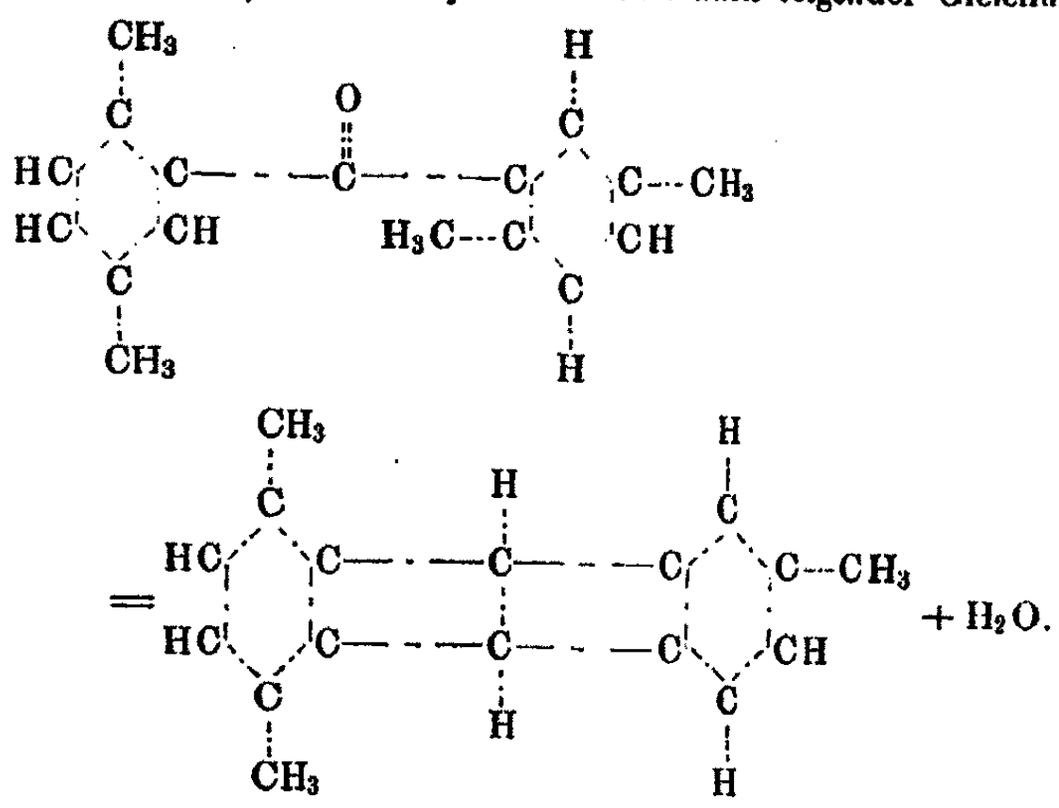
[1]) Ramsay, Young, Chem. Soc. 1885, 640.
[2]) Ador und Rilliet, diese Berichte XI, 399.

achtung, welche wir noch bei mehreren analogen Alkoholen, beim *p*-Xylylphenylcarbinol, *p*-Cymylphenylcarbinol und Pseudocumylphenylcarbinol machten, und welche sich durch geringe Verunreinigung mit einem durch vollständige Reduction des Ketons entstandenen Kohlenwasserstoffe erklärt.

Berechnet für $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CHOH$		Gefunden
C	85.0	85.3 pCt.
H	8.3	8.6 »

Wir sind damit beschäftigt, durch Condensation dieses Carbinols mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Homologe des Triphenylmethans darzustellen.

Das Di-*p*-xylylphenylketon geht noch leichter als das *p*-Xylylphenylketon [1]) unter Wasserabspaltung in ein methylirtes Anthracen über; 6stündiges Kochen und nachfolgende Destillation genügt, um fast reinen Kohlenwasserstoff in befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Man erhält *α*-*α*-*β*-Trimethylanthracen nach folgender Gleichung:



Vorstehender Formel entsprechen die Analysenresultate:

Ber. für $C_{14}H_7(CH_3)_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	92.7	92.4	93.1 pCt.
H	7.3	7.2	7.1 »

Den übrigen bekannten methylirten Anthracenen ähnelt das Trimethylanthracen in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften ausserordentlich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 227° C.

[1]) K. Elbs und E. Larsen, diese Berichte XVII, 2847.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung geht es glatt in das α-α-β-Trimethylanthrachinon über, welches bei 184° C. schmilzt und alle charakteristischen Eigenschaften der Anthrachinone zeigt.

Freiburg i./B., den 17. Februar 1886.

Laboratorium von Prof. Dr. Claus.

---

91. M. Nenoki und N. Sieber: Berichtigung.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Angabe in unserer letzten Mittheilung über das venöse Hämoglobin, dass bis jetzt noch niemand Krystalle des reducirten venösen Hämoglobins dargestellt und isolirt habe, bedarf einer Berichtigung. Im vierten Bande der Zeitschrift f. phys. Chemie, S. 382, findet sich eine Notiz von Prof. Hüfner in Tübingen »über krystallinisches Hämoglobin«, worunter eben venöse Hämoglobinkrystalle gemeint sind. Hüfner theilt mit, dass, als er Menschenblut 1 — 2 Monate lang in zugeschmolzenen Röhren faulen liess, und das Blut länget eine prachtvolle Purpurfarbe angenommen hatte, er jedesmal an den von der Flüssigkeit nicht bedeckten Stellen der Innenwand der Röhren ganze Lagen purpurrother Krystalle gefunden, die durch ein kleines Spectroskop betrachtet, sehr schön den charakteristischen Streifen des Hämoglobins (scilic des reducirten) zeigten. Auch hat Hüfner die Krystalle, welche oft über 1 mm lang waren, daselbst abgebildet.

Wir haben seither, ohne die Publication Hüfner's zu kennen, nach der in unserer Mittheilung beschriebenen Methode, aus Menschenblut, das, wie es scheint, besonders gut dazu geeignet ist, venöse Hämoglobinkrystalle dargestellt. Auch diese Krystalle lassen sich in verdünntem Alkohol allem Anscheine nach ohne Veränderung aufbewahren; wenigstens nach 2wöchentlichem Stehen bei niedriger Temperatur haben sie ihre Krystallform, sowie Löslichkeit in Wasser nicht verloren und bleiben doppelbrechend. Nur die violette Farbe der Krystalle ist etwas bräunlicher geworden; sie zeigen aber im Mikrospectralapparate nur den einen Streifen des venösen Hämoglobins. Um in der Zukunft Verwechselung zu vermeiden, wäre es wünschenswerth, einem früheren Vorschlage Hoppe-Seyler's (dessen Physiologische Chemie S. 374) folgend, die Krystalle des arteriellen Blutes, die Oxyhämoglobine, als Arterine und die des venösen als Phlebine zu bezeichnen.

92. Edv. Hjelt: Oxydation des Phtalalkohols.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung über *o*-Xylenylchlorid[1]) habe ich erwähnt, dass dieses durch Erhitzen mit Wasser ein aldehydartiges Oel giebt und dass dieselbe Verbindung bei Oxydation des Phtalalkohols entsteht.

Dieses Oel, welches wahrscheinlich *o*-Phtalaldehyd ist, giebt mit Ammoniak eine intensiv blaugefärbte Verbindung. Die Reaction ist äusserst scharf und ermöglicht den Nachweis der geringsten Spuren des Aldehyds. Sie tritt am besten hervor, wenn man einige Tropfen der ätherischen Lösung des Oeles in einer Porcellanschale verdunsten lässt oder Fliesspapier damit betupft und dann der Einwirkung von Ammoniakdampf aussetzt. Es ist nur nöthig, dass eine Ammoniakflasche in der Nähe offen steht, um die Reaction schnell hervorzubringen. Der Farbstoff löst sich in Chloroform mit grünlichblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Er zeigt kein deutliches Absorptionsspectrum.

Ich habe zuerst in Professor A. v. Baeyer's Laboratorium und später hier eine Menge Versuche gemacht, den Aldehyd zu fassen, aber sie waren alle vergebens. Zur Darstellung des Rohaldehydes wird der Phtalalkohol mit der berechneten Menge Chromsäure und Schwefelsäure, in der etwa fünffachen Menge Wasser gelöst, kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, um geringe Mengen vorhandener Säure zu entfernen, und verdunstet. Es bleibt ein dickflüssiges Oel zurück, welches nach einiger Zeit theilweise erstarrt. Es enthält Aldehyd, Phtalid und unangegriffenen Phtalalkohol. Von diesem Rohproduct habe ich nach und nach ziemlich beträchtliche Quantitäten dargestellt, es ist mir aber nicht gelungen, den Aldehyd rein zu erhalten. Schüttelt man mit Natriumbisulfitlösung, so verschwindet der Aldehyd nach und nach, aber aus der Bisulfitlösung können keine oder nur äusserst geringe Mengen Aldehyd isolirt werden. Wie es scheint, geht der Aldehyd hierbei in Phtalid über. Von Phenylhydrazin wird er gefällt, aber verharzt sofort, auch wenn man mit grösster Sorgfalt arbeitet. Auch von Hydroxylamin wird er fixirt. Die entstandene Verbindung kann aber vom beigemengten Phtalid und namentlich Phtalalkohol nicht getrennt werden.

Was die sonstigen Eigenschaften des Aldehydes betrifft, so ist er mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. In Wasser ist er schwer löslich. In reinem Wasser oder Sodalösung gelöst, hält sich der Aldehyd sehr

[1]) Diese Berichte XVIII, 2879.

lange unverändert. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkt er sofort reducirend.

Ausser aus Phtalalkohol und dem entsprechenden Chlorid habe ich versucht den Aldehyd durch Einwirkung von Chlor auf Phtaläthyläther darzustellen, aber mit negativem Erfolge.

Nach einer mündlichen Mittheilung von Prof. A. v. Baeyer entstehen bei Behandlung von *o*-Xylylenbromid mit Bleinitrat stickstoffhaltige Producte.

Dass der Aldehyd unter gewissen Umständen in Phtalid übergeht, ist nicht zu bezweifeln, wie ich schon früher hervorgehoben habe [1]). Die unsymmetrischen *o*-Phtalverbindungen (sowie Succinyl- und analoge Verbindungen) scheinen überhaupt beständiger zu sein als die symmetrischen (vergl. Phtalylchlorid u. a.). Phtalaldehyd und Phtalid stehen ganz in derselben Beziehung zu einander wie symmetrisches und unsymmetrisches Phtalylchlorid.

Phtalaldehyd und Phtalid sind indessen keine »tautomeren Verbindungen«, wie Laar [2]) behauptet, sondern durchaus verschiedene Körper.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

93. Edv. Hjelt: Phtalid aus *o*-Toluylsäure.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine directe Ueberführung der *o*-Toluylsäure in Phtalid war bis jetzt nicht durchgeführt. Es gelingt aber dieses sehr leicht bei Einwirkung von Brom bei hoher Temperatur.

In die auf 140° erhitzte Säure wurde Bromdampf eingeleitet. Die Reaction verlief heftig unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Das Reactionsproduct erstarrte beim Abkühlen und besass Phtalidgeruch. Es wurde in der That mit Leichtigkeit daraus ein neutraler Körper, der bei 73° schmolz und alle Eigenschaften des Phtalids besass, erhalten.

Die zuerst gebildete gebromte Säure spaltet also Bromwasserstoff ab nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CO.OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CO.O\end{cases} + HBr.$$

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

[1]) Loc. cit.

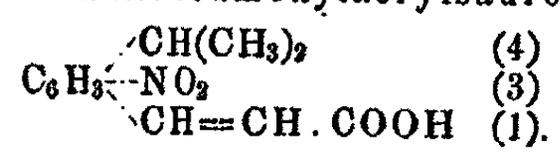
[2]) Diese Berichte XVIII, 656.

84. Oskar Widman: Ueber die Metanitrocumenylacrylsäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zum Vergleich mit den in dem letzten Hefte beschriebenen Orthoderivaten der Cumenylacrylsäure habe ich die entsprechenden Verbindungen der Metareihe dargestellt, welche nachstehend beschrieben werden sollen.

Metanitrocumenylacrylsäure,



C_6H_3 (4) $CH(CH_3)_2$, (3) NO_2, (1) $CH=CH.COOH$

4 Theile reines Metanitrocuminol, durch Nitrirung des Cuminols mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhalten, erhitzt man während 4 Stunden auf 170 bis 175° in zugeschmolzenen Glasröhren mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 3 Theilen wasserfreiem Natriumacetat. Der Rohrinhalt stellt in der Wärme ein dunkelrothes Oel dar, das beim Erkalten in gelben, concentrischen Krystallaggregaten erstarrt. Er wurde mit Wasser und Alkohol übergossen und die Mischung wiederholt nach jedesmaligem Zusatze von Alkohol verdampft. Darauf übersättigt man mit verdünnter Kalilauge, zieht das ungelöst bleibende Oel mit Aether aus, erwärmt zum Entfernen des gelösten Aethers, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Die rohe Säure wird durch Krystallisation aus kochendem Benzol leicht gereinigt. Ausser der Metanitrocumenylacrylsäure habe ich keine andere Säure in dem Reactionsproducte beobachten können.

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in schönen, durchsichtigen, länglichen, schiefwinkeligen Tafeln, die bei 141° schmelzen. In Alkohol und Aether ist sie äusserst leicht löslich. Von warmem Benzol wird sie auch leicht aufgenommen, scheidet sich aber daraus beim Erkalten grösstentheils ab.

	Gefunden	Berechnet
C	61.28	61.28 pCt
H	5.66	5.53 »

Die Salze sind meistens in Wasser sehr schwer löslich, so auch das Natriumsalz. Setzt man Natronlauge zu einer Lösung des Kaliumsalzes, so wird Natriumsalz niedergeschlagen.

Die folgenden Salze sind von Hrn. Edward Åberg untersucht. Für werthvolle Beihülfe, die er mir bei der Darstellung einer grösseren Menge *m*-Nitrocumenylacrylsäure geleistet hat, sage ich ihm ausserdem meinen besten Dank.

Das Kaliumsalz, $C_{12}H_{19}NO_4.K$. Die reine Säure wurde in der berechneten Menge Kalilauge gelöst und die Lösung im Wasserbade stark concentrirt, mit Alkohol gemischt, von abgeschiedenem Kaliumcarbonat abfiltrirt, zum Entfernen des Alkohols wieder verdampft und der Rückstand wieder gelöst. Obwohl die Lösung zu Syrupsconsistenz abgedampft wurde, erstarrte sie doch erst nach mehreren Tagen und zwar zu einer zähen, strahlig krystallinischen Masse. Zufolge der Zähigkeit der Substanz konnte sie nicht ausgepresst werden. Die Analyse ist desshalb mit einer bei 100° getrockneten Probe angestellt.

	Gefunden	Berechnet
K	14.40	14.28 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{12}H_{12}NO_4.Na + 3H_2O$, in gleicher Weise dargestellt, krystallisirt aus einer warmen Lösung in platten, schief abgeschnittenen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_4Na + 3H_2O$
H_2O	17.37	17.36 pCt.
		für $C_{12}H_{12}NO_4Na$
Na	8.77	8.95 pCt.

Das Baryumsalz, $2[C_{12}H_{12}NO_4]_2Ba + 11H_2O$, krystallisirt in dünnen, vierseitigen, seidenglänzenden Blättern aus, die in Wasser äusserst schwer löslich sind. 1 Theil (wasserfreies) Salz wird von etwa 1900 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gelöst. Der Krystallwassergehalt entweicht schon im Exsiccator.

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ba + 11H_2O$
Ba	19.49	19.46 pCt.
H_2O	13.99—13.66	14.06 »

Das Calciumsalz, $[C_{12}H_{12}NO_4]_2Ca + 3H_2O$, scheidet sich als eine Haut ab, wenn eine Lösung in der Wärme verdampft wird. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich. Das Krystallwasser entweicht zum grössten Theil schon im Exsiccator.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ca + 3H_2O$
H_2O	10.19	9.61 pCt.
		für $(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ca$
Ca	7.79	7.87 pCt.

Die Silber-, Blei- und Zinksalze sind weisse, voluminöse, nahezu unlösliche Niederschläge. Das Kupfersalz ist blaugrün.

Der Aethyläther, $C_3H_7.C_6H_3\begin{matrix}NO_2 \\ CH=CH.COOC_2H_5\end{matrix}$ (1) (3), lässt sich leicht durch Sättigung der alkoholischen Lösung mit Chlor-

wasserstoff darstellen. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, rhombischen Tafeln, welche bei 58 — 59° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	63.31	63.88 pCt.
H	6.33	6.46 »

Metaamidocumenylacrylsäure,

5 g reine Nitrocumenylacrylsäure werden mit etwa 250 g Wasser übergossen und dazu überschüssige Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt. Nachdem die Säure in Lösung gegangen ist, wird eine Auflösung von 39 g krystallisirtem Ferrosulfat nach und nach unter Schütteln eingegossen. Nach Erwärmen im Wasserbade filtrirt man von dem Eisenniederschlage ab und übersättigt mit Essigsäure. Ist die Lösung nicht zu sehr verdünnt worden, so fällt die gebildete Amidosäure sofort in kurzen, dicken, sechseckigen Prismen aus, die zur weiteren Verarbeitung genügend rein sind. In der Mutterlauge befindet sich allerdings noch ein Quantum Säure gelöst, das durch Ausziehen mit Aether wiedergewonnen werden kann. Die Ausbeute ist gut. Aus 15 g Nitrosäure erhielt ich 11.5 g ausgefällte und 0.6 g mit Aether aus der Mutterlauge extrahirte Amidosäure, während die berechnete Menge 13 g betrug. Für weitere Reinigung eignet sich als Lösungsmittel nur Aether, worin die Säure allerdings sehr schwer löslich ist.

Die Metaamidocumenylacrylsäure krystallisirt aus Aether in schönen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, sechseckigen Tafeln aus, die bei 165° C. schmelzen. Sie ist in Benzol und Aether sehr schwer löslich. In siedendem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, wird aber daraus äusserst langsam abgeschieden, und zwar zufolge theilweiser Verharzung unreiner als vorher. Eine Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure wird bei gelinder Erwärmung fuchsinroth gefärbt.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	70.15	70.24 pCt.
H_{15}	7.07	7.32 »
N	7.01	6.83 »
O_2	—	15.61 »
		100.00 pCt.

Die Salze mit Basen krystallisiren im Allgemeinen schlecht. Das Kaliumsalz ist in Wasser ungemein leicht löslich. Das Baryumsalz scheidet sich als eine Haut ab, wenn eine in der Wärme gesättigte Lösung abgekühlt oder weiter abgedampft wird. Das Ammoniumsalz krystallisirt in farblosen, glänzenden Rhomboëdern.

Das Hydrochlorat, $C_3H_7 . C_6H_3 <^{C_2H_2 . COOH}_{NH_3Cl}$, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem auch ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt aus einer sich abkühlenden Lösung in farblosen, stark glasglänzenden, platten Nadeln mit zugespitzten Enden. Es ist wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.67	14.70 pCt.

Das Chloroplatinat, $[C_{12}H_{13}O_2 . NH_3Cl]_2 PtCl_4 + 2H_2O$, scheidet sich in gelben, in Wasser schwerlöslichen Prismen oder platten Nadeln ab, wenn eine warme, mit Salzsäure versetzte Lösung des Hydrochlorats in eine warme Platinchloridlösung eingegossen wird. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, welche bei 110° entweichen.

	Gefunden		Berechnet für $[C_{12}H_{16}NO_2Cl]_2PtCl_4 + 2H_2O$
Pt	22.39	22.39	22.73 pCt.
H_2O	—	7.24	7.21 »

Das Sulfat, $[C_{12}H_{13}O_2 . NH_2]_2H_2SO_4 + 5H_2O$. Die Amidosäure wurde in einem grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure in der Hitze gelöst und die Lösung abgekühlt. Es schieden sich dann zu Ballen vereinigte Blätter ab, welche in Wasser schwer löslich sind. Auffallender Weise war das Salz neutral, wie aus der Analyse hervorgeht. Das Salz enthält $2^1/_2$ Moleküle Wasser, die beim Erhitzen auf 140° weggehen.

	Gefunden	Berechnet für $[C_{12}H_{15}NO_2]_2H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$
SO_3	14.59	14.47 pCt.
H_2O	8.23	8.14 »

Metaacetamidocumenylacrylsäure,

$$C_3H_7 . C_6H_3 <^{CH=CH . COOH}_{NH . COCH_3}.$$

Reine Amidosäure wird mit der berechneten Menge ($^1/_2$ Theil) Essigsäureanhydrid zusammengerieben. Nach kurzer Zeit tritt starke Wärmeentwickelung ein und die Masse erstarrt schnell zu einem harten, spröden Körper. Beim langsamen Krystallisiren aus kochendem Alkohol scheidet sich die Verbindung in schönen, langen Nadeln ab, die ausgepresst einen schönen Seidenglanz besitzen. Der Körper zeigt einen constanten, scharfen Schmelzpunkt bei 240°. Er ist in Alkohol schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
C_{14}	68.11	68.02 pCt.
H_{17}	7.16	6.88 »
N	6.04	5.67 »
O_3	—	19.43 »

Diacetamidocumenylacrylsäure,

$$C_9H_{10}\begin{cases}CH{=}{=}CH.COOH\\N(COCH_3)_2.\end{cases}$$

Wenn die Amidosäure mit *überschüssigem* Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht wird, so geht das Reactionsproduct leicht in Lösung, verhält sich aber auf andere Weise und besitzt auch eine andere Zusammensetzung als die eben beschriebene Acetylverbindung. Die Reactionsmasse wurde in offener Schale verdampft und der Rückstand darauf vielmals nach jedesmaligem Zusatze von Alkohol zur Trockne abgetrieben. Schliesslich bleibt ein Oel zurück, das beim Abkühlen sehr schwerflüssig wird, auf keine Weise aber zum Erstarren gebracht werden kann. Wird es mit Alkohol gemischt, so löst es sich leicht, bleibt aber beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als Oel zurück. In Benzol löst es sich leicht, in Ligroïn gar nicht. Wird eine Benzollösung mit Ligroïn versetzt, so scheidet sich der Körper wieder als Oel ab. Nach einwöchentlichem Stehen in der Kälte war er unverändert. Als das Oel dann in Kalilauge gelöst wurde, bewirkte Essigsäure keine Fällung, Salzsäure aber schlug sofort einen rein weissen, festen Körper nieder, welcher nunmehr selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich war. Dieser krystallisirte leicht daraus in kleinen, mikroskopischen Nadeln, die constant bei 236° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4$
C	66.70	66.44 pCt.
H	6.93	6.57 »

Metaoxycumenylacrylsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}CH(CH_3)_2 & (4)\\OH & (3)\\CH{=}{=}CH.COOH & (1).\end{cases}$$

Die *m*-Amidocumenylacrylsäure wurde in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzt. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird erwärmt, bis die lebhafte Stickstoffentwicklung beendet ist. Der unterdessen abgeschiedene krystallinische Körper wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung wird beim Erkalten einer alkoholischen Lösung in farblosen, concentrisch gruppirten, platten Nadeln oder Blättern erhalten. Sie löst sich leicht in Alkohol, jedoch beträchtlich schwerer als die entsprechende Orthoverbindung. In Wasser ist sie nahezu unlöslich. Die Säure schmilzt bei 205—206°. Die Kohlenstoffbestimmung ergab 69.80 pCt. Kohlenstoff (berechnet 69.90 pCt.).

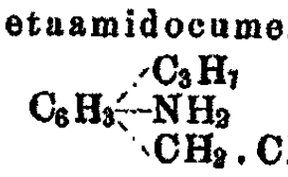
Metanitrocumenylacrylsäuredibromid,



Das Bromid, erhalten durch die Einwirkung von freiem Brom auf feste Nitrosäure, krystallisirt aus einer warmen Benzollösung in farblosen, dünnen, rhomboïdalen Tafeln, die bei 183 — 184° schmelzen. Die Verbindung wird selbst von kochendem Benzol ziemlich schwer aufgenommen.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	35.72	36.46 pCt.
H_{13}	3.55	3.29 »
N	—	3.54 »
Br_2	40.40—40.63	40.51 »
O_4	—	16.20 »
		100.00 pCt.

Metaamidocumenylpropionsäure,

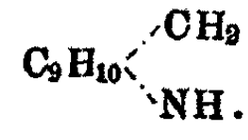


Die *m*-Amidocumenylacrylsäure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Natriumamalgam behandelt. Nach beendeter Einwirkung wurde die Lösung filtrirt und mit Essigsäure angesäuert. Die dabei erhaltene ölige Emulsion erstarrte bald zu kleinen, glänzenden, prismatischen Krystallen, die aus Aether umkrystallisirt wurden.

Die Verbindung löst sich leicht in Aether, schwer in Wasser. Aus jenem Lösungsmittel wird sie langsam in langen, rectangulären, an den Enden zugespitzten Tafeln abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 103—105° C.

	Gefunden	Berechnet
C_{12}	69.22	69.57 pCt.
H_{17}	8.59	8.21 »
N	7.08	6.76 »
O_2	—	15.46 »
		100.00 pCt.

Metaacetamidocumenylpropionsäure,



Die Amidocumenylpropionsäure wird mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid verrieben und das erstarrte Product aus Alkohol umkrystallisirt. Die Acetylverbindung scheidet sich hierbei langsam in kleinen, glänzenden, kurzen Prismen aus, die constant bei 168° schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_3$
C	67.78	67.47 pCt.
H	7.77	7.63 »

Was die Propylgruppe der obigen Verbindungen anlangt, so ist es nicht zu bezweifeln, dass die Metanitro-, Amido- und Oxycumenylacrylsäuren wirkliche Cumenylverbindungen sind, d. h. Isopropyl enthalten. Dass die Erhitzung des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht im Stande ist, eine Umlagerung von Isopropyl zu normalem Propyl zu bewirken, erhellt daraus, dass Cuminol bei dieser Behandlung nur die Cumenylacrylsäure ergiebt (siehe voriges Heft). Alle Reactionen, wodurch die fraglichen Verbindungen entstanden sind, verlaufen auch ganz glatt ohne jede Bildung von Nebenproducten. Was die sog. Metaamidocumenylpropionsäure (resp. deren Acetylderivat) aber anbetrifft, so ist es a priori nicht ebenso sicher, dass nicht hier eine Atomverschiebung eingetreten sein könne, obwohl die Bildung auch hier ganz glatt vor sich geht. Es ist nämlich noch nicht ermittelt worden, welchen Einfluss ein Propionsäurerest, $---CH_2.CH_2.COOH$, auf eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe ausüben kann. Ich bin mit einer Untersuchung in dieser Richtung beschäftigt und hoffe bald darüber berichten zu können. Indessen habe ich diese Verbindung oben mit »Cumenyl« und somit als ein Isopropylderivat bezeichnet, weil diese Auffassung mir wahrscheinlicher scheint und eine andere vor der Hand jeder thatsächlichen Stütze entbehrt.

Upsala, Februar 1886. Universitätslaboratorium.

---

95. Victor Meyer: Nachtrag zu dem Aufsatz über Trockenapparate[1]).

(Eingegangen am 23. Februar.)

Veranlasst durch an mich gerichtete Anfragen, erlaube ich mir, Folgendes mitzutheilen:

1. Um in den Tiegeltrocknern die von mir angegebenen Temperaturen genau und unveränderlich zu erhalten, ist es nothwendig, die Heizflüssigkeiten völlig rein anzuwenden. Mischungen verschieden siedender Flüssigkeiten geben Temperaturen, die mit der Grösse der Erhitzungsflamme schwanken.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2999.

2. Die l. c. berschriebenen Porzellaneinsätze haben sich für die meisten Zwecke als unnöthig und zuweilen sogar störend erwiesen. Arbeitet man ohne dieselben, so erreicht man in wenigen Minuten eine völlig constante Temperatur, während eine solche bei Anwendung der Einsätze erst nach längerem Erhitzen eintritt. Ich lasse die Einsätze daher meist fort, und schlage vor, sie nur da zu benutzen, wo dies aus besonderen Gründen nützlich erscheint.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

96. A. Bernthsen: Ueber eine bei dem Durchleiten von Anilindampf durch glühende Röhren entstehende, dem Benzidin isomere Base.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Das Verhalten des Anilins beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. A. W. Hofmann[1]), welchem wir hierüber die ersten Angaben verdanken, giebt an, dass unter jenen Bedingungen aus dem Anilin Benzol, Cyanwasserstoff, Ammoniak, Benzonitril, sowie kleine Mengen einer indifferenten, krystallinischen Substanz und einer hochsiedenden, öligen Base entstehen.

C. Graebe[2]), welcher sich späterhin gleichfalls mit dieser Frage beschäftigt hat, hat jene krystallinische Substanz als Carbazol, $C_6H_4 \diagdown \atop | \quad \rangle NH$, $C_6H_4 \diagup$ erkannt.

Auch er erwähnt ausserdem das Auftreten geringer Quantitäten eines basischen Oels.

Die chemische Natur des letzteren etwas näher zu erforschen, schien nicht ohne Interesse, zumal die Hoffnung nicht ausgeschlossen war, dass bei seiner Bildung zwei Moleküle Anilin in ähnlicher Weise unter Wasserstoffaustritt sich vereinigen könnten, wie dies bei der pyrogenen Bildung des Anthracens aus Toluol der Fall ist. Man

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. XII, 383.

[2]) Jahresber. 1862, 335.

würde in diesem Fall zu einer Verbindung C_6H_4  C_6H_4 oder vielleicht $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ gelangen können, welche in vieler Hinsicht, zumal wegen ihrer Beziehung zum Acridin und vielleicht zu gewissen Farbstoffen (Harmin, Harmalin) grosses Interesse verdienen würde.

Diese Erwartungen haben sich zwar nicht erfüllt; nichtsdesto weniger dürften die erhaltenen Resultate vielleicht mittheilenswerth sein.

Das Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren wurde in vielleicht etwas grösserem Maassstabe als seither ausgeführt, indem ca. 1.5 kg Anilin nach einer der Schultz'schen Vorschrift zur Darstellung von Diphenyl nachgebildeten Methode behandelt wurden.

Die rohen, dunkelgefärbten Destillate wurden stets zunächst von Benzol befreit, dann wurde bis auf etwa 200° abdestillirt und das so wiedergewonnene rohe Anilin vielfach auf's Neue derselben Behandlung unterworfen. Der zuletzt resultirende, über 200° siedende Rückstand, dessen Quantität nicht unbeträchtlich war (etwa 120 g), wurde mit (ca. 4—5 Litern) Aether extrahirt — wobei eine kohlige Masse (etwa 35 g) zurückblieb — und die ätherische Lösung mit Salzsäuregas gefällt.

In dem Aether blieben dann die indifferenten Substanzen gelöst, wesentlich Carbazol, das durch etwas ölige Beimengung klebrig und weich war, und von welchem etwa 30 — 40 g erhalten worden sein mögen. Die Fällung wurde mit viel heisser, verdünnter Salzsäure wiederholt ausgezogen, wobei eine harzige Masse ungelöst blieb. Auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung erhielt man alsdann einen dunklen Niederschlag, welcher sich als ein Gemenge verschiedener Basen erwies und ein dickes, zum Erstarren neigendes Oel darstellte. Dasselbe wurde mit überhitztem Wasserdampf fractionirt destillirt; es gingen erst eine flüssige, noch etwas Anilin enthaltende Base, später weisse, irisirende, aber noch öldurchtränkte Blättchen über, während eine teigige, hellbraune Masse zurückblieb. Man verwandelte die Destillate wieder in die salzsauren Salze und konnte aus der Lösung derselben eine anscheinend einheitliche Krystallisation eines ziemlich schwer löslichen Salzes erhalten.

Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wurde dasselbe in einheitlichen, kleinen, grauweissen Blättchen erhalten. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2$, 2HCl
Cl	27.30	27.54 pCt.

Durch Fällen der wässrigen Lösung des Salzes mit verdünntem Ammoniak wurde eine feste Base erhalten, welche aus viel heissem

Wasser in hübschen, irisirenden Blättchen von schneeweisser Farbe krystallisirte.

Dieselbe ist äusserlich dem Benzidin sehr ähnlich, bildet wie dieses ein schwer lösliches Sulfat und hat auch dieselbe Zusammensetzung $C_{19}H_{12}N_2$ und fast denselben Schmelzpunkt 125°, wie die genannte Base (Schmp. 122°). Verbrennung:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{19}N_2$
C	78.42	78.27 pCt.
H	6.84	6.52 »

Trotz dieser ganz auffallenden Uebereinstimmung kann man dennoch eine Identität beider Basen nicht annehmen, da die neu dargestellte vom Benzidin in ihren Reactionen erheblich abweicht. Sie sei daher bis auf Weiteres als Isobenzidin bezeichnet.

Eine nähere Untersuchung dieses Isobenzidins war uns nicht möglich, da durch die umständliche Reinigung das Material sehr zusammengeschmolzen war.

Trotzdem mögen noch einige Angaben über ihre Reactionen hier gestattet sein, um für einen späteren Beobachter Anhaltspunkte zur Vergleichung zu bieten.

Das Isobenzidin zeigt in der (wegen seiner Schwerlöslichkeit) sehr verdünnten wässrigen Lösung folgende Reactionen. Ferridcyankalium giebt keine Veränderung (entgegen Benzidin); beim Erhitzen der Lösung des salzsauren Salzes mit dem Reagens hingegen entsteht ein schmutziger Niederschlag. Verdünntes Chlorwasser wirkt beim Zusatz der ersten Tropfen kaum merklich, setzt man mehr zu, so entsteht eine graue, dann graubraune Färbung, beim Stehen ein brauner Niederschlag (bei Benzidin bekanntlich durch dies Reagens eine prachtvoll blaue, dann blaugrüne, dann rothe Lösung, und die erstere Färbung tritt schon durch den ersten Tropfen desselben ein). Die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff (sie ist darin sehr schwer löslich) giebt mit sehr verdünntem Bromwasser geschüttelt zunächst wenig Aenderung (etwas röthliche Färbung), schliesslich ist der Schwefelkohlenstoff roth gefärbt. (Benzidin unter denselben Verhältnissen giebt zunächst dunkelblaue Färbung der wässrigen Schicht mit blauem Niederschlag, später dunkelrothe Schwefelkohlenstofflösung.)

Concentrirte Salpetersäure färbt die Base, ohne sie erheblich zu lösen, dunkelgrünschwarz (Benzidin wird gelb gelöst mit weisslicher Ausscheidung). Auch die Lösungen der beiden Substanzen in concentrirter Schwefelsäure unterscheiden sich in der Färbung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Ausfällen durch Wasser oder beim Erhitzen.

Die salzsaure Mutterlauge, welche bei der Abscheidung des Isobenzidins resultirte, wurde mit überschüssigem Alkali versetzt, das

ausfallende basische Oel mit Aether aufgenommen und nach Entfernung des letzteren der Destillation unterworfen. Es ging von 220° an noch bis weit über 360° über und ist daher ein Gemisch verschiedener Basen. Die Fractionen 240—300° und 300—360° gaben mit concentrirter Salzsäure übergossen eine Ausscheidung von in Nadeln resp. Blättchen krystallisirendem Salz. In der dabei resultirenden Mutterlauge aus der Portion 240—300° scheint Chinolin enthalten zu sein. Die Fraction über 360° erstarrte nicht mit Salzsäure. Die festen Abscheidungen liessen sich in krystallisirte Quecksilberchloriddoppelsalze überführen, und zwar gaben die Blättchen ein in atlasglänzenden Blättchen, die (relativ etwas leichter löslichen) Nadeln ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz. Die Menge desselben reichte nicht zur Analyse aus. Aus den Blättchen wurde noch durch Schwefelwasserstoff wieder rückwärts das salzsaure Salz dargestellt, welches nunmehr in ganz farblosen Täfelchen krystallisirte. Seine nicht zu verdünnte Lösung wird durch concentrirte Salzsäure krystallinisch gefällt, desgleichen durch etwas concentrirte Salpetersäure (Nadeln). Die Base ist leicht oxydirbar zu einer grünschwarzen oder braunschwarzen unlöslichen Verbindung, welche aus der neutralen Lösung des salzsauren Salzes schon in der Kälte durch chromsaures Kali, in der Wärme durch Eisenchlorid gefällt wird. Aehnlich wird die mit Platinchlorid entstandene, anfangs hellgelbe Fällung bald schwarz. Jod-Jodkalium-Lösung fällt eine grünlich schwarze, in der Wärme lösliche, beim Erkalten sich wieder abscheidende Verbindung. Die freie Base ist nur als farbloses Oel erhalten worden.

Es ist auch auf anderem Wege versucht worden, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2$ resp. $C_{12}H_8N_2$ und der in der Einleitung erwähnten Constitution zu gewinnen. Besonders hätte man erwarten können, dass aus einem Diorthodiamidodiphenylamin,

$$NH\begin{cases}C_6H_4\cdots NH_2\\C_6H_4\cdots NH_2\end{cases},$$

durch Ammoniakabspaltung eine Verbindung

$$NH\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}>NH$$

entstehen werde. Die mit einem beträchtlichen Aufwand an Zeit und Mühe angestellten Versuche in dieser Richtung sind indess gleichfalls ohne Erfolg geblieben. Es sei daher nur beiläufig über einzelne bei denselben gewonnene Erfahrungen berichtet.

Die Darstellung reinen Di-*o*-dinitrodiphenylamins (des sog. rothen Di-*o*-Dinitrodiphenylamins) nach der Vorschrift von Witt und Nietzki (durch Umkrystallisiren der gemischten Dinitrodiphenylamine aus heissem Anilin und Alkohol) ist eine zwar wegen der grossen zu verwendenden Anilinmengen umständliche, aber sicher ausführbare Ope-

ration. Die Reindarstellung des anderen (gelben Di-*p*-) Dinitrodiphenylamins nach dieser Vorschrift durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol oder Theerbenzol hingegen bietet wenigstens bei Verarbeitung grösserer Mengen Schwierigkeiten, da fast stets die beiden Nitroverbindungen mit einander auskrystallisiren. Es wurde schliesslich als Lösungsmittel gewöhnlicher Alkohol in Anwendung gebracht. Sobald aus der noch warmen Lösung, welche beim Erkalten zunächst nur oder fast nur die gelbe Dinitroverbindung in prächtigen, langen, gelben, oft blauglänzenden Nadeln abscheidet, von diesen eine gewisse Menge gebildet ist, wird, ohne weiter erkalten zu lassen, die Mutterlauge schnell von den Krystallen getrennt; sie scheidet dann ein Gemisch von gelber mit rother Verbindung aus. Auf diese Weise erhält man wenigstens einen Theil der vorhandenen Paraverbindung chemisch rein; der Rückstand kann dann wieder mit Anilin u. s. w. behandelt werden.

Zur Reduction dieser Nitroverbindungen haben Witt und Nietzki Zinnchlorür nicht anwendbar gefunden und benutzen daher Zinkstaub und Essigsäure, deren Einwirkung freilich eine langsame ist. Verwendet man indess Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, so erfolgt schnell und glatt Reduction zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher man durch überschüssiges Alkali die Base abscheidet.

Das Di-*o*-diamidodiphenylamin haben wir in Form seines relativ schwer löslichen salzsauren Salzes durch Krystallisation leicht in glasglänzenden Prismen gewinnen können, die wegen nicht zu vermeidender Oxydation der Lösung an der Luft eine dunkle Farbe besitzen. Da von denselben noch keine Analyse vorliegt, so sei eine solche hier mitgetheilt. Das Salz hat die Formel $C_{13}H_{13}N_3$, 2 HCl:

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.46	26.02 pCt.

Hieraus wurde die Base nach der Vorschrift von Witt und Nietzki durch Ueberführung in die krystallisirende Acetylverbindung und Rückverseifung der letzteren durch Einschliessen mit Salzsäure auf 140° gereinigt und dabei ebenfalls der auffallende Unterschied in den Reactionen des rohen und des gereinigten Salzes beobachtet (ersteres färbt sich selbst in sehr stark verdünnten Lösungen durch Eisenchlorid [erst grün, dann violett, dann] dauernd prächtig purpurn, während letzteres unter gleichen Verhältnissen eine derartige Erscheinung nicht zeigt). Es wurde daher noch besonders controllirt, ob die gewünschte Ammoniakabspaltung sich nicht etwa bereits bei der Acetylirung oder dem Verseifen mit Salzsäure vollzogen habe, indem das gereinigte Salz der Analyse unterworfen wurde (von demselben lag seither nur eine Platinbestimmung des Chloroplatinats vor). Es enthält indessen thatsächlich noch die drei Stickstoffatome und besitzt die Formel $C_{12}H_{13}N_3$, 2 HCl:

	Gefunden	Berechnet
C	52.78	52.89 pCt.
H	5.65	5.52 »
N	15.51	15.45 »

Auf die Versuche, durch Ammoniakabspaltung aus diesem Salz das gewünschte Ziel zu erreichen, sei wegen ihrer Resultatlosigkeit hier nicht weiter eingegangen.

Es soll im Anschluss an das Mitgetheilte untersucht werden, ob das rubinrothe Oxydationsproduct des *o*-Phenylendiamins[1]) durch Eisenchlorid etwa ein Derivat der gesuchten Base darstellt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem seitherigen Privatassistenten Hrn. Dr. Lazarus für seine sachkundige, ausdauernde Hülfe meinen besten Dank auszusprechen.

---

97. A. Bernthsen und A. Osann: Notiz über die Krystallform einiger Acridinabkömmlinge.

[Mitgetheilt von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Zur Ergänzung früherer Mittheilungen über Acridine mögen hier einige Notizen über die Krystallform einzelner darin beschriebenen Verbindungen gegeben werden, welche ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. A. Osann, Assistenten am hiesigen mineralogischen Institut, verdanke.[1])

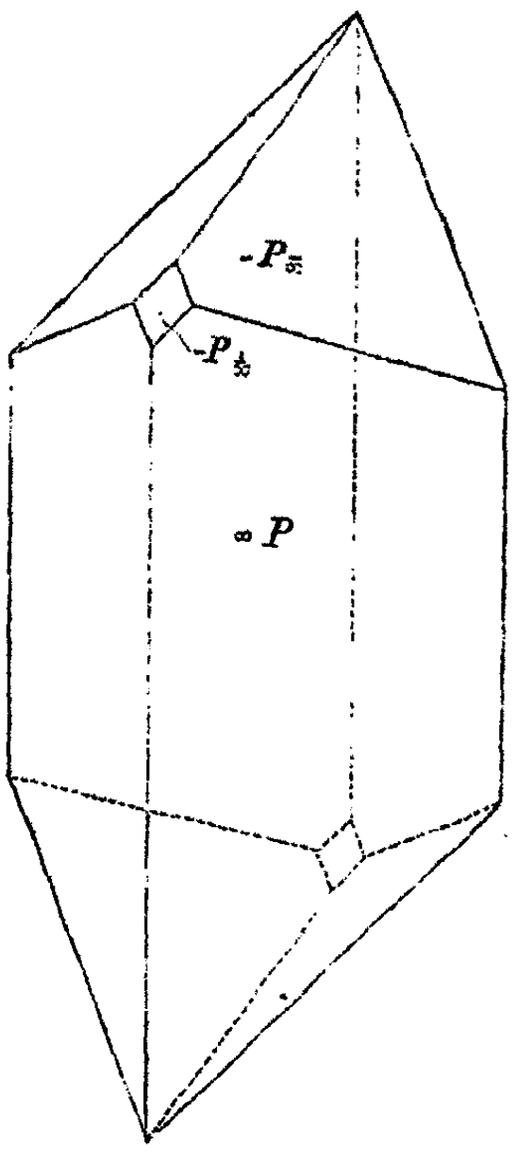
---

[1]) cf. Wiesinger, Ann. Chem. Pharm. 224, 355.

[1]) Die von mir angekündigte weitere Bearbeitung der Acridingruppe ist zu einem vorläufigen Stillstand gekommen, weil die beabsichtigten und seitdem durchgeführten Versuche, z. B. zur Gewinnung von Oxyacridin und von Ms-Acridincarbonsäure erfolglos geblieben sind. Eine Beschreibung mehrerer bei dieser Gelegenheit gewonnenen neuen Derivate, z. B. des Methylacridins (Bromderivat, Sulfosäure) möge daher zunächst noch unterbleiben.

Bernthsen.

1. **Methylphenylacridiniumjodid**, $C_6H_4<\begin{matrix}C_6H_5\\C\\N\\CH_3\ J\end{matrix}>C_6H_4$



Grosse, schwarze, glasglänzende Prismen des monoklinen Systems.

Elemente:

$\dot{a} : \dot{b} : \dot{c} = 1.1872 : 1 : 0.79235$

$\beta = 76^0\ 31'\ 20''$.

Beobachtete Flächen:

∞P, $-P\,\dot{\infty}$, $-P\,\dot{\dot{\infty}}$, $\infty P\,\dot{\dot{2}}$.

Zur Berechnung dienten folgende Daten (Normalenwinkel):

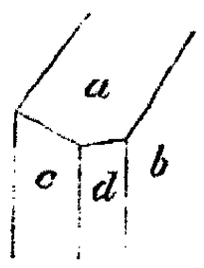
∞P	: ∞P	$= 82^0\ 3'\ 30''$
∞P vorn	: $-P\,\dot{\infty}$	$= 54'\ 26'$
∞P hinten	: $-P\,\dot{\infty}$	$= 70^0\ 9'$.

Ferner sind gemessen:

∞P	: $-P\,\dot{\dot{\infty}}$	$= 63'\ 31'$
∞P	: $\infty P\,\dot{\dot{2}}$	$= 18^0\ 52'$.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Prisma ∞P. Die Spaltblättchen zeigen eine Auslöschungsschiefe von 15^0 zur Prismenkante. Im convergenten Licht tritt eine Bisectrix sehr schief im Gesichtsfeld aus; Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene, also Dispersion horizontale oder croisée. (Welche von beiden, ist nicht zu unterscheiden, da die Doppelbrechung schwach ist und man im convergenten Licht keine Ringe beobachten kann.)

2. Methylphenylacridiniumhydroxyd[1]) $C_6H_4<\begin{matrix}C_6H_5\\|\\C\\|\\N\\|\\CH_3\end{matrix}>C_6H_4$. OH

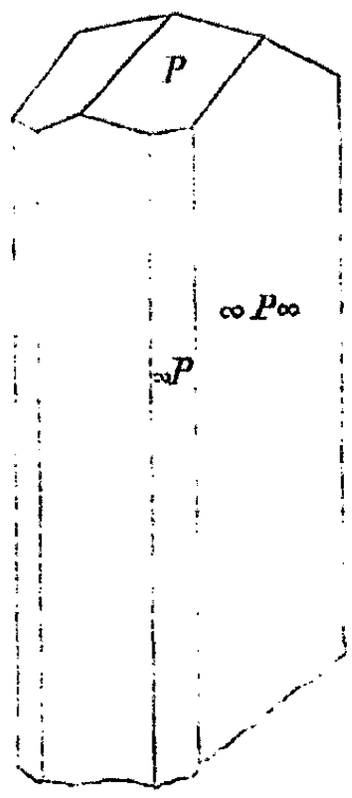


Konnte nur angenähert gemessen werden und liess als trikline und nur wenig Flächen aufweisende Substanz eine Berechnung des Axensystems nicht zu. Von den 4 Paar Flächen, welche die Krystalle zeigen, liegen drei in einer Zone, das vierte steht schief zu ihnen. Die Winkel nähern sich, wenn man die Aufstellung gemäss beistehender Fig. 2 wählt, sehr denen der Plagioklen (a : b = 95—96°; c : d = 54° 15′ ca., b : d und b : c ca. 62—63°). In convergentem Licht tritt auf der Fläche b eine Bisectrix schief ausserhalb des Gesichtsfeldes aus; der Axenwinkel scheint klein zu sein, dagegen die Dispersion gross (Hyperbel des Axenbildes gelb und blau gesäumt). Die Trace der Axenebene auf b steht nahezu normal auf der Kante b : d.

3. Methylacridin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\|\\C\\|\\N\end{matrix}>C_6H_4$.

(Aus Alkohol krystallisirt.)

Krystallsystem: quadratisch.
Elemente: a : c = 1 : 0.23977.



Normalenwinkel von P : P (Polkante) = 26° 15′.
Gewöhnliche Form: $\infty P\infty$, ∞P, P. P ist oft aber ohne Gesetzmässigkeit nur mit 3 oder 2 Flächen ausgebildet. Auslöschung der Prismen im polarisirten Licht parallel zur Längsrichtung, senkrecht zu c geben sie ein negatves, einaxiges Axenbild mit einigen Ringen; Doppelbrechung stark. Hervorragende Spaltbarkeit nicht vorhanden.

[1]) Diese früher beschriebene interessante Ammoniumbase ist zur Ergänzung früherer Angaben nochmals analysirt worden (durch Hrn. Dr. Lazarus) und hat zur Theorie stimmende Werthe ergeben:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{13}NCH_3OH$
C	83.52	83.63 pCt.
H	6.21	5.92 »

98. Adolf Baeyer: Ueber den Succinylobernsteinsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

In der Mittheilung über Phloroglucin[1]) habe ich gezeigt, dass das symmetrische Trioxylbenzol durch Umlagerung in eine ketonartige Substanz, das Triketohexahydrobenzol, übergehen kann. Die folgende vorläufige Mittheilung wird den Nachweis bringen, dass dieser Fall nicht vereinzelt dasteht, indem sich auch ein Dioxyderivat des Benzols, der *p*-Dioxyterephtalsäureäther, durch eine von Wasserstoffaufnahme begleitete Umlagerung in ein Diketoderivat des Hexahydrobenzols, den Succinylobernsteinsäureäther, zu verwandeln vermag.

Paradioxyterephtalsäureäther.

Der Chinondihydrodicarbonsäureäther, welchen Herrmann durch Behandlung von Succinylobernsteinsäureäther mit Brom erhalten hat, ist nichts anderes als Paradioxyterephtalsäureäther. Geuther[2]) hat denselben schon als *p*-Dioxyphtalsäureäther angesprochen, weil Wedel daraus mittelst Chloracetyl ein Diacetylderivat dargestellt hat, eine Ansicht, welche unter Berücksichtigung von Ebert's Untersuchungen[3]) zu dem obigen Resultate führt.

Wenn die folgende Untersuchung auch die Richtigkeit der modificirten Geuther'schen Ansicht bestätigt, so muss doch darauf hingewiesen werden, dass der von Geuther geführte Beweis der Strenge entbehrt. Chloracetyl verwandelt nach Wedel nicht nur den Chinondihydrodicarbonsäureäther, sondern auch den Succinylobernsteinsäureäther in ein Diacetylderivat, ersteren bei 40—60°, letzteren bei 115 bis 120°. Dieser nicht sehr bedeutende Unterschied fällt aber ganz fort, wenn man Chloracetyl auf die Natriumverbindungen der beiden Aether einwirken lässt.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Succinylobernsteinsäureäther mit alkoholischem Natriumalkoholat, so fällt die Dinatriumverbindung desselben als rosenrother Niederschlag aus.

	Gefunden	Berechnet
Na	15.1	15.3 pCt.

Chloracetyl liefert damit sofort die Acetylverbindung Wedel's; Schmelzpunkt gefunden 170—171°, nach Wedel[4]) 169°.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3454.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 219, 125.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 229, 45.
[4]) Ann Chem. Pharm. 219, 86.

Verfährt man in der gleichen Weise mit Chinondihydrodicarbonsäureäther, so erhält man die Natriumverbindung desselben als dunkelorangefarbenen Niederschlag, der mit Chloracetyl die von Wedel[1]) beschriebene Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 154° liefert.

Hiernach ist also das Verhalten der beiden Aether ein gleiches, und man kann daraus den Schluss ziehen, dass die Natriumverbindungen beider die Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen enthalten, während es dahingestellt bleibt, ob die freien Aether in dieser Beziehung eine gleiche Constitution besitzen.

Charakteristisch ist dagegen der Unterschied in dem Verhalten der beiden Aether gegenüber von Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak, indem der Succinylobernsteinsäureäther sich mit diesen Reagentien sehr leicht verbindet, der Chinondihydrodicarbonsäureäther aber unter den verschiedensten Bedingungen ohne Einwirkung darauf ist.

1. Monophenylhydrazinverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers, von Knorr beschrieben[2]).

2. Diphenylhydrazinverbindung desgleichen.

3. Die Hydroxylaminverbindung bildet sich, wenn man in Alkohol suspendirten Succinylobernsteinsäureäther mit freiem Hydroxylamin versetzt und einige Tage stehen lässt. Der Aether löst sich allmählich auf und die Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten eine krystallisirte farblose Substanz, welche stickstoffhaltig ist, aber nicht näher untersucht wurde.

4. Das Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers.

Der Sauerstoff des Succinylobernsteinsäureäthers wird mit ähnlicher Leichtigkeit durch die Imidogruppe ersetzt, wie dies Knorr[3]) bei den offenen Paradiketonen gefunden hat. Zur Darstellung der Diimidoverbindung empfiehlt es sich, kleinere Mengen des Aethers mit trockenem, essigsaurem Ammoniak zu erhitzen. 1 g Succinylobernsteinsäureäther wurde mit 10 g Ammoniumacetat in einem kleinen Rundkölbchen über freiem Feuer erhitzt. Die Reaction ist beendet, wenn der geschmolzene Aether sich in dem essigsauren Ammoniak zu einer klaren, gelben Flüssigkeit aufgelöst hat, was nach etwa einer Minute der Fall ist. Die Schmelze liefert nach dem Behandeln mit Wasser eine gelbe, krystallinische Masse, welche sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in leuchtend gelbe Nadeln von der Farbe des neutralen chromsauren Kalis verwandelt. Der Körper schmilzt bei 181°, löst sich schwer in Alkohol und Aether mit grüner

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 83.
[2]) Diese Berichte XVII, 2055.
[3]) Diese Berichte XIX, 46.

Fluorenscenz, leicht dagegen in Chloroform. Er besitzt basische Eigenschaften und verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu farblosen, schwer löslichen Salzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2O_4$
C	56.3	—	56.7 pCt.
H	6.9	—	7.0 »
N	—	11.2	11.0 »

Der Körper ist also, entsprechend der Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers, als ein Paradiimidohexahydrobenzoldicarbonsäureäther zu betrachten, wobei indessen eine Umlagerung in den Diamidodihydrobenzoldicarbonsäureäther nicht ausgeschlossen bleibt.

Aus dem geschilderten Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers und des Chinondihydrodicarbonsäureäthers folgt, dass der erstere entweder ein Ketosubstitutionsproduct ist, oder sich doch in ein solches umwandeln kann, während der letztere entschieden eine Hydroxylverbindung ist und mit dem Paradioxyterephtalsäureäther identisch sein muss, wenn man nicht etwa annehmen wollte, dass demselben ein isomeres Benzol zu Grunde liegt. Um diesen Einwand, dem bei den eigenthümlichen Eigenschaften des Aethers eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden kann, zu entkräften, habe ich den Versuch gemacht, den Dioxyterephtalsäureäther erst in Dichlorterephtalsäure und dann in Terephtalsäure überzuführen.

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid gelang dies nicht, weil der Aether beim Erwärmen damit eine Phosphorverbindung liefert, welche durch Behandlung mit Kali in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt wird. Dagegen führte die Anwendung der oben genannten Imidoverbindung zum Ziele.

Wenn der Succinylbernsteinsäureäther bei der Behandlung mit Brom den Dioxyterephtalsäureäther liefert, so muss die Diimidoverbindung des ersteren unter gleichen Bedingungen in dem Diamidoterephtalsäureäther übergehen.

Behandelt man nun die Diimidoverbindung in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so resultirt eine dunkelgrüne, harzige Masse, dagegen verläuft die Reaction glatt, wenn man sich der concentrirten Schwefelsäure als Lösungsmittel bedient.

Paradiamidoterephtalsäureäther.

Der Diimidoäther wird in 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählich unter Umschütteln mit der zwei Atomen entsprechenden Menge Brom versetzt. Die unter Entweichen von Bromwasserstoff stattfindende Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit

sich trübt, was nach ungefähr einer halben Stunde eintritt. Man entfernt dann das überschüssige Brom, so gut es geht, durch einen trockenen Luftstrom und giesst die Flüssigkeit auf mit schwefliger Säure angefeuchtetes Eis mit der Vorsicht, dass etwa noch vorhandene Bromtropfen zurückbleiben. Hierbei scheidet sich ein sehr schwer lösliches Sulfat in farblosen Nadeln ab, welches auf einem Filter gesammelt und mit Natriumacetatlösung behandelt wird, wodurch die Abscheidung der neuen Substanz in orangegelben Flocken veranlasst wird. Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in goldgelbglänzenden Nadeln von der Farbe des rothen chromsauren Kalis und schmilzt bei 168°. In Alkohol und Aether löst er sich schwer mit brauner Farbe und goldgelber Fluorescenz. Er ist stark basisch, liefert sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salzsäure schwerlösliche, farblose Salze und wird durch Alkalien leicht verseift.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_4$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	57.1	57.0 pCt.
H	6.4	6.8 »
N	11.1	10.8 »

Die Substanz hat also die Zusammensetzung des Diamidotereptalsäureäthers und ist nach folgender Gleichung durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen aus dem Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers entstanden:

$$\underset{\text{Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers.}}{C_{12}H_{18}N_2C_4 - H_2} = \underset{\text{Diamidoterephtalsäureäther.}}{C_{12}H_{16}N_2O_4}$$

Zur Ueberführung in Terephtalsäure wurde der Körper in salzsaurer Lösung in die Diazoverbindung verwandelt und nach der Sandmeyer'schen Methode mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure erwärmt. Da die so erhaltene Substanz sich noch in Salzsäure löste, wurde die Behandlung noch einmal wiederholt, worauf eine schön krystallisirte, chlorhaltige in Salzsäure unlösliche Säure resultirte. Diese Säure, welche aller Wahrscheinlichkeit nach Dichlorterephtalsäure ist, wurde auf dem Wasserbade zwei Stunden mit Natriumamalgam behandelt, wobei indessen anstatt der Terephtalsäure eine in Wasser lösliche, krystallisirte Säure erhalten wurde. Dieser Misserfolg legte die Vermuthung nahe, dass die Terephtalsäure selbst bei der Temperatur des Wasserbades durch Natriumamalgam leicht zu reduciren sei. Der Versuch bestätigte dies. Nach zweistündiger Behandlung war alle Terephtalsäure verschwunden, nach zehnstündigem Digeriren wurde eine Säure von der Zusammensetzung der Tetrahydroterephtalsäure erhalten. In der Kälte wird die Terephtalsäure dagegen nur langsam von Natriumamalgam angegriffen, wie dies schon

Mohs[1]) gefunden hat, dessen Hydroterephtalsäure wahrscheinlich unveränderte, etwas verunreinigte Terephtalsäure gewesen ist.

In Folge dieses Verhaltens wurde die chlorhaltige Säure in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt und das Product nach dem Verschwinden des Chlors mit Wasser ausgekocht. Die so erhaltene Säure lieferte einen Methyläther vom Aussehen des Terephtalsäureäthers, welcher bei 138° schmolz, während der Schmelzpunct dieser Verbindung bei 140° angegeben wird. Die Säure selbst ist so gut wie unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, amorph, und sublimirt leicht ohne zu schmelzen; ist also jedenfalls Terephtalsäure. Eine Analyse des Silbersalzes bestätigte diese Vermuthung.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_4(COOAg)_2$
C	24.9	25.2 pCt.
H	1.3	1.0 »
Ag	55.8	56.0 »

Die Beschreibung der hier erwähnten neuen Verbindungen ist nur in unvollständiger Weise geschehen, weil es nur darauf ankam, Terephtalsäure zu erhalten. Indessen sollen diese Zwischenproducte ausführlicher studirt werden, sowie auch die Reductionsproducte der Terephtalsäure selbst.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Brom auf das Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers das Diamidoterephtalsäureäther entsteht, und es folgt daraus, dass der unter den gleichen Bedingungen aus dem Succinylobernsteinsäureäther gebildete Chinondihydrodicarbonsäureäther mit dem Dioxyterephtalsäureäther identisch ist.

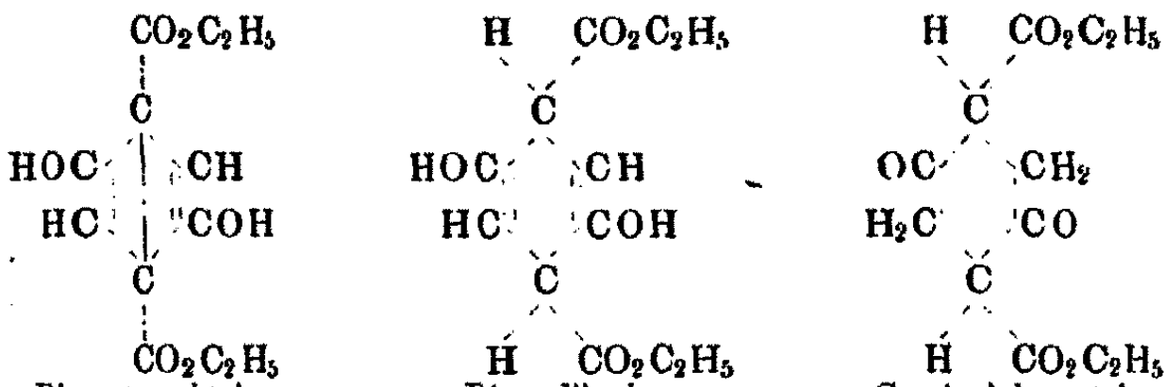
Rückbildung des Succinylobernsteinsäureäthers aus Dioxyterephtalsäureäther.

Der Dioxyterephtalsäureäther theilt mit der Terephtalsäure die leichte Reducirbarkeit und wird durch Kochen mit einem sauren Reductionsmittel, z. B. mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, leicht in ein Dihydroderivat übergeführt, welches nichts anderes ist als Succinylobernsteinsäureäther. Hiernach käme letzterem die Formel eines Dioxydihydroterephtalsäureäthers zu. Zieht man indessen die Eigenschaften dieses Aethers, die Schwierigkeit, mit welcher er sich acetyliren lässt, und die Reactionsfähigkeit gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Betracht, so wird man zu dem Schlusse gedrängt, dass der in einer ersten Phase der Reaction gebildete Dioxydihydroterephtalsäureäther in einer zweiten Phase in den

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 62.

Diketohexahydrobenzoldicarbonsäureäther übergeht. Es bestätigt sich demnach hier wieder die Regel, dass der Sechsring in der tertiären und secundären Form beständig, in einer gemischten dagegen, wie z. B. in dem Dioxydihydroterephtalsäureäther, unbeständig ist. Diese Unbeständigkeit ist indessen kein Hinderungsgrund für die Rückbildung der gemischten Form, indem das Acetylderivat jedenfalls, und das Natriumsalz des Succinylobernsteinsäureäthers wahrscheinlich dem Dioxydihydroterephtalsäureäther angehört.

Die oben beschriebenen Beziehungen zwischen den beiden Aethern lassen sich durch folgende Formeln verdeutlichen, wobei ich jedoch bemerken möchte, dass die Vertheilung der Wasserstoffatome im Dioxydihydroterephtalsäureäther ebenso wie die Art der Bindung der Kohlenstoffatome dahingestellt bleiben muss:



Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Homolka für die mir bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

99. Horace T. Brown: Ueber Maltodextrin, Entgegnung an Hrn. A. Herzfeld.

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Vor Kurzem bezog sich Hr. A. Herzeld in einer Mittheilung in diesen Berichten (XVIII, 3469) auf eine von Hrn. G. H. Morris und mir selbst in dem Journal of the Chemical Society 47, 527, und den Annalen der Chemie und Pharmacie 231, 72 veröffentlichte Abhandlung: »Ueber die nicht krystallisirbaren Producte der Einwirkung von Diastase auf Stärke«, und wirft uns vor hierin, seinen früheren Ansichten über die Eigenschaften des Maltodextrins keine Rechnung getragen zu haben.

Am 24. August des vergangenen Jahres erhielt ich einen Brief von Hrn. Herzfeld, in welchem er mich unter Hinweis auf einen

im Jahre 1881 an mich gerichteten Brief über das Wesen des Maltodextrins bat, diesen in einer späteren von uns zu veröffentlichenden Mittheilung zu erwähnen. In Beantwortung dessen drückte ich Hrn. Herzfeld mein Bedauern aus, dass ich beim Schreiben unserer Abhandlung den Brief aus dem Jahre 1881 völlig vergessen hatte, welcher mich zu einer Zeit erreichte, als ich mit ganz anderen Dingen beschäftigt war, und versprach ihm desselben zu seiner Zufriedenheit in einer späteren Veröffentlichung Erwähnung zu thun. Mit Unrecht beklagt sich nun Hr. Herzfeld, dass der letztere Brief in der Uebersetzung unserer Abhandlung in den Annalen unbeachtet geblieben ist; denn diese trägt den Eingangsstempel vom 10. August seitens des Herausgebers, d. h. vierzehn Tage bevor ich den letzteren Brief des Hrn. Herzfeld erhalten habe.

In dem oben erwähnten Brief aus dem Jahre 1881 wiederholt Hr. Herzfeld seine Meinung, dass das Maltodextrin unter den Umwandlungsproducten der Stärke zwischen Achroodextrin und Maltose steht, eine Meinung, welche sich auf den Löslichkeitsunterschied der Acetylverbindungen gründet und bemerkt dann, dass er aus Landolt's Werk ersehen hätte, dass die von ihm zur Bestimmung der optischen Eigenschaften des Maltodextrins gemachte Berechnung falsch wäre; bei Anwendung von Landolt's Formel ergäbe sich eine optische Activität von $[\alpha]_j = 183^0$. Er erachtet diese Zahl noch als zu niedrig und glaubt, dass man für reines Maltodextrin einen Winkel von mehr als 190^0 finden würde und dass das Reductionsvermögen geringer wäre, als nach seiner publicirten Zahl anzunehmen wäre, da er zur Bestimmung des letzteren Factors die ungenaue Formel von Märker benutzt hatte und weil sein Maltodextrin überdies Maltose enthalten hatte.

In diesem Briefe giebt Hr. Herzfeld nicht an, welches Reductionsvermögen reines Maltodextrin nach seiner Meinung besitzt, drückt aber die Hoffnung aus, in einer ferneren Abhandlung über diesen Gegenstand demnächst die Irrthümer, denen er begegnet sei, corrigiren zu können, ungeachtet sie mittlerweile durch einige andere Beobachter bereits verbessert worden sind.

Auf Grund dieses Thatbestandes, schreibt Hr. Herzfeld in seiner neulichen Mittheilung in diesen Berichten, »Habe ich schon damals in Bezug auf Verhalten gegen polarisirtes Licht und Zusammensetzung dem Maltodextrin dieselben Eigenschaften zugeschrieben, welche Brown und Morris jetzt an demselben bestätigt haben. Eine Differenz zwischen Brown's und meinen Ansichten bezüglich der Eigenschaften und des Verhaltens dieser wichtigen Substanz hat also niemals existirt.«

Bezüglich der Frage, ob derartige Meinungsdifferenzen bestehen, muss ich auf die oben erwähnte Abhandlung von Hrn. Morris und

mir verweisen, auch zum Beweise, dass wir gesucht haben Hrn. Herzfeld völlige Gerechtigkeit bezüglich der Priorität widerfahren zu lassen, soweit es die Existenz des Maltodextrins unter den Umwandlungsproducten der Stärke durch Diastase anbetrifft.

Burton on Trent, 11. Februar 1886.

100. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Orthophenylendiacrylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

In einer früheren Mittheilung[1]) haben Professor v. Baeyer und ich einen Körper beschrieben, welcher entsteht, wenn man Orthoxylylenbromid auf Natriumchlormalonsäureäther einwirken lässt, und welchen wir mit dem Namen Orthoxylylendichlordimalonsäureäther bezeichneten.

Seine Bildung entspricht folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{<}{}^{CH_2Br}_{CH_2Br}\end{>} + 2\,NaCl\,C{=}{=}(CO_2C_2H_5)_2$$

$$= C_6H_4\begin{<}{}^{CH_2\cdots ClC{=}{=}(CO_2C_2H_5)_2}_{CH_2\cdots ClC{=}{=}(CO_2C_2H_5)_2}\end{>} + 2NaBr.$$

Seit der erwähnten Publication habe ich diesen Aether etwas näher untersucht, und möchte jetzt der Gesellschaft die erhaltenen Resultate kurz mittheilen, indem ich beabsichtige in dem Journal of the Chemical Society Ausführlicheres darüber folgen zu lassen.

Erhitzt man diesen Aether mit alkoholischem Kali etwa 4 Stunden auf dem Wasserbad, so wird er leicht verseift. Versetzt man das Product mit Wasser, so erhält man eine klare Lösung, welche nach dem Vertreiben des Alkohols auf dem Wasserbad und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine neue Säure in hellgelben Flocken abscheidet. Diese Säure ist nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser fast rein. Für die Analyse wurde sie in kohlensaurem Natron gelöst, mit Thierkohle einige Zeit gekocht, filtrirt und wieder abge-

[1]) Diese Berichte XVII, 448.

schieden. Die so erhaltene fast farblose Säure gab dann die folgenden Zahlen:

für $C_6H_4<^{CH=CH\cdots CO_2H}_{CH=CH\cdots CO_2H}$	Gefunden	Berechnet I.	Berechnet II.	
C	66.05	66.05	65.98	pCt.
H	4.59	4.96	4.98	»

Diese Säure ist also Orthophenylendiacrylsäure, entstanden nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_4<^{CH_2\cdots ClC(CO_2C_2H_5)_2}_{CH_2\cdots ClC(CO_2C_2H_5)_2} + 8KOH = C_6H_4<^{CH=CH\cdots CO_2K}_{CH=CH\cdots CO_2K} + 4C_2H_5OH + 2KCl + 2K_2CO_3 + 2H_2O.$$

Sie ist in Toluol, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform sehr schwer löslich, etwas leichter in Aceton und Wasser und schmilzt noch nicht bei 280°.

In kleinen Quantitäten erhitzt, lässt sich die Säure unter Verkohlung sublimiren.

Das aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber erhaltene Silbersalz ist ein schwach gelblich gefärbter amorpher Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen folgende analytische Zahlen gab:

Ber. für $C_6H_4<^{CH=CH\cdots CO_2Ag}_{CH=CH\cdots CO_2Ag}$		Gefunden
Ag	50.00	49.54 pCt.

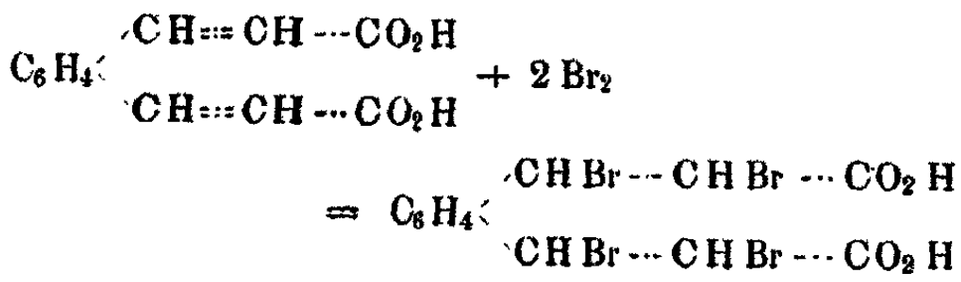
Behandelt man die Lösung dieser Säure in verdünnter Natronlauge mit Benzol und übermangansaurem Kali (nach der von Einhorn[1]) angegebenen Methode zur Darstellung des Orthonitrobenzaldehyds), so erhält man ein aldehydartig riechendes Oel, welches, da es bei der Oxydation Phtalsäure liefert, möglicherweise Phtalaldehyd enthält.

Orthophenylendiacrylsäuretetrabromid.

Orthophenylendiacrylsäure addirt sehr leicht Brom. Setzt man die fein vertheilte Säure der Einwirkung von Bromdämpfen aus, so absorbirt sie in 24 Stunden genau 2 Moleküle des letzteren unter Bil-

[1]) Diese Berichte XVII, 119.

dung des Orthophenylendiacrylsäuretetrabromids nach der Gleichung:



Zur Entfernung von überschüssigem Brom wurde das Product einige Zeit über Natronkalk stehen gelassen und dann analysirt mit dem folgenden Resultat:

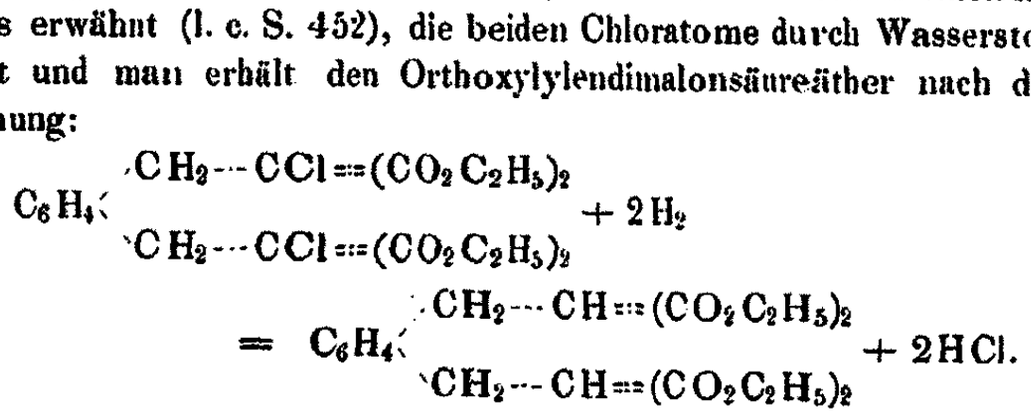
Ber. für $C_{12}H_{10}Br_4O_4$		Gefunden
C	26.76	27.15 pCt.
H	1.86	2.25 »
Br	59.48	59.22 »

Diese Säure bildet ein in Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwerlösliches Pulver.

Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird sie zum Theil zersetzt unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure. Für sich im Reagenzglas erhitzt tritt unter Verkohlung Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff ein. Mit alkoholischem Kali gekocht entsteht eine kleine Menge einer bromfreien Säure, welche aber noch nicht rein erhalten werden konnte. Wahrscheinlich wird diese Bromwasserstoffabspaltung bei Anwendung des Aethers statt der freien Säure besser verlaufen.

Orthophenylendipropionsäure.

Behandelt man den Orthoxylylendichlordimalonsäureäther in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so werden, wie in der ersten Mittheilung bereits erwähnt (l. c. S. 452), die beiden Chloratome durch Wasserstoff ersetzt und man erhält den Orthoxylylendimalonsäureäther nach der Gleichung:



Dieser Aether kann leicht mit Hilfe der Natriumverbindung gereinigt werden.

Setzt man zu der Lösung des rohen Aethers in Aether eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) hinzu, so fällt sofort die Natriumverbindung als dicker, weisser Niederschlag aus.

Nach dem möglichst rasch ausgeführten Abfiltriren und Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether wird der Rückstand in ver-

dünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei er unter Abscheidung eines farblosen Oeles sofort zersetzt wird.

Dieses Oel kann dann nach dem Extrahiren mit Aether und sorgfältigem Trocknen über Chlorcalcium noch einmal in die Natriumverbindung übergeführt und auf diese Weise leicht rein erhalten werden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{22}H_{30}O_8$	Gefunden
C	62.56	62.73 pCt.
H	7.11	7.19 »

Die Natriumverbindung dieses Aethers bildet eine farblose, äusserst hygroskopische Masse, weshalb bei der Analyse nur annähernd übereinstimmende Zahlen erhalten werden konnten. Gefunden wurden 9.12 pCt. Natrium, während die Formel $C_{22}H_{28}O_8Na_2$ 9.9 pCt. verlangt.

Kocht man den Orthoxylylendimalonsäureäther mit concentrirtem alkoholischem Kali einige Stunden am Rückflusskühler, so wird derselbe verseift und man erhält nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine gelblich gefärbte, feste Säure, welche Orthophenylendipropionsäure ist.

Diese Zersetzung findet nach der folgenden Gleichung statt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdots CH(CO_2C_2H_5)_2\\ CH_2\cdots CH(CO_2C_2H_5)_2\end{cases} + 6KOH$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdots CH_2\cdots CO_2K\\ CH_2\cdots CH_2\cdots CO_2K\end{cases} + 4C_2H_5OH + 2K_2CO_3.$$

Um diese Säure zu reinigen, wird das Rohproduct von schmierigen Nebenproducten durch Auskochen mit Chloroform befreit und dann zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse:

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	64.86	65.00	65.05 pCt.
H	6.31	6.60	6.50 »

Diese Säure bildet aus Wasser umkrystallisirt farblose, mikroskopische Nadeln, die bei 160—162° schmelzen. Sie entsteht auch bei der Reduction der Orthophenylendiacrylsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam.

101. A. Ladenburg: Versuche zur Synthese des Coniin.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Meine Untersuchungen zur Herstellung des synthetischen Tropin haben mich auf Methoden zur Synthese von Pyridin- und Piperidinbasen geführt, durch die ich hoffe, später zum Tropin gelangen zu können. Einstweilen aber lag es nahe, dieselben zur Synthese des Coniins, des α-Propylpiperidins, zu verwerthen, doch hat sich diese Aussicht vorläufig nicht bestätigt, da sowohl Jodpropyl wie Jodisopropyl beim Erhitzen mit Pyridin denselben Körper, das α-Isopropylpyridin erzeugten, aus dem das α-Isopropylpiperidin, eine dem Coniin nahestehende, aber bestimmt davon verschiedene Base erhalten wurde. [1]) Doch hatte so das Problem der Coniinsynthese solchen Reiz für mich gewonnen, dass ich nach andern Wegen zu seiner Realisirung suchte. Ohne hier durch eine Aufzählung der vielen vergeblichen Versuche ermüden zu wollen, gehe ich zur Beschreibung derjenigen über, welche, wie es scheint, ein positives Resultat ergeben.

Vor einigen Jahren haben Jacobsen und Reimer gezeigt, dass durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Chinaldin und Chlorzink durch Wasseraustritt das Benzylidenchinaldin entsteht. Diese Reaction ist kürzlich von Miller und Spady und etwa gleichzeitig auch von Einhorn insofern erweitert worden, als diese nachwiesen, dass auch Chloral auf Chinaldin einwirke und so eine Verbindung gebildet werde, welche von Miller und Spady zunächst in Chinolin-α-acrylsäure und dann in Chinolin-α-aldehyd oder Chinaldinaldehyd übergeführt werden konnte. Miller und Spady beabsichtigen in Folge dessen die Reaction weiter zu verfolgen und Chloral auch auf die andern Methylchinoline und auf die Methylpyridine einwirken zu lassen. Sie wollen ferner versuchen, Chloral durch Glyoxylsäure und ungechlorte Aldehyde der Fettreihe, namentlich Isobutylaldehyd zu ersetzen.

Nichtsdestoweniger habe ich geglaubt, die Reaction auch für meine Zwecke nutzbar machen zu können, und habe die Einwirkung von Paraldehyd auf α-Picolin studirt. Die beiden Verbindungen reagiren erst bei hohen Temperaturen, und selbst nach Erhitzen auf 250° gelingt es nur, kleine Mengen des Reactionsproductes zu isoliren. Dasselbe stellt ein in Wasser schwer lösliches Oel, von einem an Conyrin erinnernden Geruch dar, dessen Siedepunkt ich vorläufig zu 190—195° bestimmt habe. Die Analyse dieser Fraction führte zu Zahlen, die annähernd auf die Formel eines Allylpyridins stimmen:

[1]) Ich versuche jetzt, das α-Isopropylpyridin durch Zn und HCl in α-Propylpyridin umzuwandeln (vergl. Paternò und Spica, Jahresb. 1879, 369 und Widmann, diese Berichte IX, 251).

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4C_3H_5N$
C	81.38	80.67 pCt.
H	7.96	7.56 »

Diese Substanz wurde nun ohne weitere Reinigung der Reduction nach der von mir kürzlich aufgefundenen Methode unterworfen und so fast quantitative Ausbeute einer Base erhalten, die ohne Weiteres in Chlorhydrat übergeführt wurde, das ich als krystallinisches, weisses, luftbeständiges Salz erhielt. Zur Abscheidung des darin zu erwartenden α-Propylpiperidins ward das Jodcadmiumdoppelsalz benutzt, das allerdings noch nicht beschrieben, mir aber aus meinen früheren Untersuchungen über Coniin als sehr charakteristisch bekannt war. Das Salz fällt ölig wie das Coniinsalz, erstarrt aber bald, namentlich nach Zusatz eines Krystallfragments des Coniindoppelsalzes. Nach mehrfachem Umkrystallisiren habe ich es in gut ausgebildeten, dem Coniinsalz ähnlichen Krystallen erhalten, welche genau denselben Schmelzpunkt 117—118°, wie dieses, zeigten. Die Analyse gab mit der Formel $(C_8H_{17}NHJ)_2CdJ_2$ genügend stimmende Zahlen, und auf dieselbe Formel stimmt auch das aus Coniin dargestellte Präparat, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Jodcadmiumsalz der synthet. Base	Jodcadmiumsalz des Coniins	Berechnet
C	22.29	22.00	21.96 pCt.
H	4.27	4.11	4.11 »

Aus den Mutterlaugen der zweiten und dritten Krystallisation wurde die Base regenerirt, welche bezüglich des Geruchs und der Löslichkeit in Wasser grosse Aehnlichkeit mit Coniin besass. Auch der Siedepunkt wurde durchaus entsprechend, nämlich bei 166—170° gefunden. Der Rest der Base wurde dann in Nitrosoverbindung verwandelt und dieses von neuem in Chlorhydrat übergeführt. Bei diesen Reactionen verhielt sich die synthetische Base genau wie Coniin. Das Chlorhydrat wurde in blendend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 203° gefunden wurde. Für das Coniinsalz habe ich früher 206—207° angegeben, jetzt habe ich für das aus Benzol umkrystallisirte Salz 210—211° gefunden.

Ich glaube, dass diese Thatsachen darauf hinweisen, dass es mir gelungen ist, die Synthese einer dem Coniin sehr nahestehenden Base auszuführen.

Nimmt man theoretische Ueberlegungen hinzu, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dieselbe mit dem Coniin chemisch identisch ist. Doch will ich hier ausdrücklich erwähnen, dass das von mir benutzte α-Picolin nur durch Fractioniren gereinigt

war, und dass auch Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind.[1]) Weiter sei hier bemerkt, dass die hier beschriebene Base durch eine vollständige Synthese erhalten wurde, da ja das α-Picolin kürzlich von Hrn. stud. Lange in meinem Institut aus Pyridin erhalten wurde und letzteres bekanntlich nach verschiedenen Methoden synthetisch gewonnen werden kann.

Selbstverständlich kann die Frage nach Identität resp. Verschiedenheit dieser synthetischen Base mit dem Coniin nur thatsächlich entschieden werden, und ich wiederhole deshalb diesen Versuch mit chemisch reinem Material und in grösserem Maassstab.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Laun meinen aufrichtigen Dank für seine eifrige Unterstützung aus.

102. Otto N. Witt: Ueber die Eurhodine, eine neue Klasse von Farbstoffen.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Als »Eurhodine« bezeichne ich eine Gruppe von Farbstoffen, über welche ich vor kurzem vorläufig berichtete[2]). Dieselben entstehen, wenn salzsaures α-Naphtylamin[3]) der Einwirkung beliebiger Orthoamidoazokörper unterworfen wird, an Stelle der aus Paramidoazokörpern bei gleicher Behandlung gebildeten Induline. Unterwirft man Diamidoazokörper, welche eine Amidgruppe in der Para- die andere in der Orthostellung enthalten, also irgend eines der Chrysoidine, der gleichen Behandlung, dann gewinnt die Eurhodinbildung die Oberhand und es entsteht kein Indulin: Aus diesem Grunde ist das Eintreten der Eurhodinreaction bei einem beliebigen Amidoazokörper ein sicheres Kennzeichen von dem Vorhandensein der Orthostellung zwischen einer Amido- und der Azogruppe.

Als Prototyp der Eurhodine habe ich den aus Orthoamidoazotoluol vom Schmelzp. 118.5° und salzsaurem α-Naphtylamin entstehenden

---

[1]) Jedenfalls ist die synthetische Base kein α-Isopropylpiperidin, da dessen Jodcadmiumdoppelsalz bei 132° schmilzt.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1119.

[3]) Salzsaures Amidochinolin, welches in seinem Bau dem α-Naphtylamin sehr ähnlich ist, reagirt ganz wie dieses.

Farbstoff näher untersucht. Die Darstellungsweise dieses Körpers habe ich in der Weise abgeändert, dass ich gleiche Molecüle Amidoazotoluols und salzsauren α-Naphtylamins in Phenollösung solange auf etwa 130° erwärmte, bis die smaragdgrüne Farbe des Amidoazotoluolchlorhydrates der scharlachrothen des Eurhodins gewichen war. Aus dem Reactionsgemisch wurde durch reichlichen Zusatz von Toluol das Eurhodinchlorhydrat in krystallisirtem Zustande gefällt; dasselbe wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und aus siedendem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt. Aus dem so erhaltenen Chlorhydrat fällt Ammoniak die freie Base in eigelben Flocken, welche sich beim Kochen in flimmernde Blättchen verwandeln. Die freie Base lässt sich aus siedendem Anilin, in welchem sie schwerlöslich ist, umkrystallisiren. Doch behält die so gereinigte Substanz gern etwas Anilin zurück, es empfiehlt sich daher zur Darstellung eines ganz reinen Präparates eine letzte Krystallisation aus Phenol, aus welchem die Base auf Zusatz von Alkohol vollständig rein in goldglänzenden Kryställchen sich abscheidet. Obgleich die Eurhodinbildung ziemlich glatt verläuft, so ist doch die Darstellung grösserer Mengen reiner krystallisirter Eurhodinbase eine mühsame und zeitraubende Arbeit.

Wie ich bereits mitgetheilt habe, erinnert das Eurhodin durch das Farbenspiel seiner Lösung in Schwefelsäure an die Saffranine; durch die Fluorescenz seiner ätherischen Lösung an das Phosphin. Ich kann als weitere charakteristische Eigenschaft dieser Körper heute noch ihre grosse Sublimationsfähigkeit anführen. Die meisten Eurhodinderivate verdampfen fast unzersetzt und sublimiren in voluminösen, wolligen Krystallaggregaten von glänzend gelber oder orange Farbe, ganz ähnlich wie manche Anthrachinonderivate.

Für das typische Eurhodin habe ich auf Grund einiger vorläufigen Analysen, welche mit aus Anilin krystallisirter Base unternommen wurden und mit Rücksicht auf die an die Saffranine erinnernden Eigenschaften, die saffraninartige Formel

$$C_{24}H_{18}N_4$$

als wahrscheinlich bezeichnet. Ein genaueres Studium der Substanz hat mich indessen belehrt, dass die einfachere Formel

$$C_{17}H_{13}N_3$$

besser geeignet ist, die Ergebnisse sowohl der Analyse als auch der sonstigen Untersuchung des Körpers zu erklären.

Die Analysen eines sehr sorgfältig gereinigten, aus Phenol krystallisirten Präparates ergaben:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	78.8	78.53	78.7	—	pCt.
H	5.0	—	6.4	—	»
N	16.2	—	—	15.8	»

Von den Salzen wurde das Chlorhydrat analysirt. Dasselbe wird durch Versetzen einer essigsauren Eurhodinlösung mit verdünnter Salzsäure in schimmernden granatrothen Nadeln erhalten, welche sich beim Filtriren verfilzen. Es ist wasserhaltig, aber das Wasser kann nicht durch Erhitzen ausgetrieben werden, ohne dass gleichzeitig auch Salzsäure abgespalten würde.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3 . HCl + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.71	65.0	—	—	pCt.
H	5.15	5.1	—	—	»
N	14.02	—	14.4	—	»
Cl	11.20	—	—	11.3	»

Auch der Gehalt des Salzes an freier Base entsprach der angenommenen Formel.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3$	Gefunden
82.60	82.77 pCt.

Das schwefelsaure und oxalsaure Eurhodin sind dem salzsauren Salze sehr ähnlich. Das salpetersaure Salz ist selbst in siedendem Wasser fast unlöslich.

Einen Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_3$ kann man sich aus dem Zusammentritt von Orthotoluylendiamin und α-Naphtylamin unter Wasserstoffverlust entstanden denken.

$$\begin{array}{r} C_7\ H_{10}\ N_2 \\ C_{10}\ H_9\ N \\ \hline C_{17}\ H_{19}\ N_3 \\ -\ H_6 \\ \hline C_{17}\ N_{13}\ N_3 \end{array}$$

Das bei der Spaltung des Amidoazotoluols entstehende Paratoluidin würde somit an der Eurhodinbildung keinen Antheil haben. In der That lässt sich Paratoluidin unschwer aus den Mutterlaugen der Eurhodinbereitung isoliren.

Die leichte Bildung eines Acetylderivates beim Erwärmen der Eurhodinbase mit Essigsäureanhydrid liess das Vorhandensein einer intacten Amidogruppe im Molekül des Eurhodins vermuthen. Weitere Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Das Eurhodin lässt sich diazotiren.

Eine besonders glatte Umsetzung erleidet das Eurhodin durch die

Einwirkung von Säuren.

Erhitzt man das Eurhodin oder eines seiner Salze mit mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Druckrohr während

3 Stunden auf 180°, so findet man dasselbe in eine gelbe Krystallmasse verwandelt. Die überstehende wässrige Flüssigkeit enthält reichliche Mengen von Ammoniak. Die gelben Krystalle sind das Salz einer neuen Base, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe löst. Wasser fällt aus dieser Lösung gelbe Flocken des Sulfates.

Diese Base ist aber gleichzeitig auch ein Phenol, denn sie löst sich mit orangerother Farbe in Natronlauge. Aus dieser Lösung fällt Essigsäure den freien Körper als rothen Niederschlag, welcher durch längeres Erhitzen krystallinisch wird.

Der neue Körper, welchen ich als Eurhodol bezeichne, ist, ebenso wie das Eurhodin, in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Anilin und Phenol, sehr schwer löslich. So lange er sich im amorphen Zustande befindet, wird er von Aether mit gelber Farbe aufgenommen. Diese Lösung zeigt keine Spur einer Fluorescenz. Im krystallisirten Zustande bildet das Eurhodol ein schimmerndes Pulver von fahl orangegelber Farbe. Die Krystalle sind dichroitisch, sie besitzen gelbe und rothe Flächen, welche sich bei der Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark ausbilden. Man erhält daher bei der Krystallisation aus Anilin ein gelbes Präparat, während Krystalle, welche durch rasches Abkühlen einer Phenollösung erhalten werden, mennigroth erscheinen.

Das Eurhodol sublimirt ganz ebenso wie das Eurhodin in eigelben, wolligen Krystallaggregaten.

Die Analyse bestätigte, dass das Eurhodol aus dem Eurhodin durch Ersetzung der Amido- durch die Hydroxylgruppe entsteht.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	78.5	78.6	78.2	—	pCt.
H	4.6	5.1	4.9	—	»
N	10.7	—	—	10.5	»
O	6.2	—	—	—	»

Das Eurhodol ist ein wahrer Farbstoff, es färbt die thierische Faser orange.

Einwirkung von Amylnitrit.

Ich habe versucht, durch Einwirkung von Amylnitrit die Amidgruppe des Eurhodins durch Wasserstoff zu ersetzen und so die diesem Farbstoff zu Grunde liegende Substanz zu isoliren. Dies gelingt ziemlich leicht. Die scharlachrothe Lösung des Eurhodinchlorhydrats in absolutem Alkohol wird auf Zusatz von Amylnitrit beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Stickstoffentwicklung entfärbt.

Den entstandenen Körper isolirte ich, indem ich die alkoholische Lösung mit Wasser fällte, die amylalkoholische Schicht abhob und zur Entfernung von gleichzeitig entstandenem Eurhodol mit verdünnter Natronlauge durchschüttelte und mit Wasser wusch. Alsdann wurde der Amylalkohol mit Wasserdämpfen abgetrieben und der abgeschiedene feste Körper in mässig verdünnter Salzsäure gelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit Natronlauge gefällt und die abgeschiedene Base aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

So bereitet stellte der Körper ein blassgelbes Krystallpulver dar, welches bei 156° schmolz und sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön carminrother Farbe löste. Beim Verdünnen wird die Lösung gelb. Die Lösung in Salzsäure ist ebenfalls gelb, bei sehr starkem Verdünnen entsteht eine Trübung, offenbar durch Zerfall des salzsauren Salzes. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

Die Eigenschaften dieses Körpers erinnern auf das Lebhafteste an das von Hinsberg[1]) aus Orthotoluylendiamin und β-Naphtochinon dargestellte Naphtyltoluchinoxalin und in der That braucht man in der Formel des Eurhodins $C_{17}H_{13}N_3$ blos Amid durch Wasserstoff zu ersetzen, um zu der Formel des Naphtyltoluchinoxalins $C_{17}H_{12}N_2$ zu gelangen. Freilich sind der von mir beobachtete Schmelzpunct und die Schwefelsäurereaction meines Körpers von den Angaben Hinsbergs etwas verschieden, doch mag dies vielleicht auf eine verschiedene Reinigung der beiden Präparate zurückzuführen sein. Eine Aufklärung dieser Differenz für später verschiebend, habe ich zunächst versucht, durch Darstellung eines Amidochinoxalins von bekannter Constitution die Frage nach der Constitution der Eurhodine endgültig zu entscheiden. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher namentlich aus dem Phenantrenchinon Chinoxalinderivate sich bilden, habe ich meine Versuche mit diesem Diketon angestellt. Nach den Untersuchungen von Hinsberg musste aus dem Phenanthrenchinon ein Amidochinoxalin entstehen, wenn man dasselbe auf ein Triamidobenzol einwirken liess, in welchem zwei Amidogruppen die Orthostellung einnehmen. Ein solcher Körper ist das 1. 2. 4. Triamidobenzol, welches sich bei der Reduction des Chrysoidins bildet.

Ich habe mich nun überzeugt, dass es durchaus nicht nöthig ist, dieses Triamidobenzol zu isoliren, um die beabsichtigte Umsetzung mit demselben vorzunehmen. Es lässt sich vielmehr ein sehr befriedigendes Resultat in nachfolgender Weise erzielen.

Es werden einerseits 2 g Chrysoidin, andererseits 1 g Phenanthrenchinon in je 50 g Eisessig gelöst. Die Lösung des Chrysoidins

[1]) O. Hinsberg, diese Berichte XVIII, 1228.

wird in der Wärme bis zur vollständigen Entfärbung mit Zinkstaub behandelt und alsdann nach einigem Abkühlen vom Zinkstaube ab in die Lösung des Phenanthrenchinons gegossen. Das Gemisch färbt sich sofort intensiv purpurroth. Man versetzt mit viel Wasser, wobei die neue Verbindung als gelbbraunes, schleimiges Gerinnsel gefällt wird. Durch Kochen wird dasselbe eigelb und filtrirbar. Man erhält so 1.5 g eines fast reinen Körpers, welcher durch Krystallisation aus Phenol und Alkohol in Form eines braunen, schimmernden Krystallpulvers gewonnen wird.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{20}H_{13}N_3$:

	Ber. für $C_{20}H_{13}N_4$	Gefunden I.	II.	
C	81.4	81.4	—	pCt.
H	4.4	4.7	—	»
N	14.2	—	14.5	»

Die Eigenschaften dieses Körpers zeigen, dass derselbe ein echtes Eurhodin ist. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist carminroth, beim Verdünnen geht dieselbe durch gelbgrün wieder in roth über. Die Salze sind äusserst schwerlöslich, von carminrother Farbe. Zusatz von Natronlauge fällt die freie Base in eigelben Flocken, welche von Aether mit der für das Eurhodin so charakteristischen gelben Farbe und grünen Fluorescenz aufgenommen werden. Die freie Base ist in den meisten Lösungmitteln schwerlöslich und sublimirt genau wie das Eurhodin in wolligen Krystallaggregaten.

Genau wie das Phenanthrenchinon wirkt auch das β-Naphtochinon auf 1. 2. 4. Triamidobenzol.

Eurhodine von etwas gelberen Nuancen entstehen ferner bei der Einwirkung von Benzil und Isatin auf 1. 2. 4. Triamidobenzol.

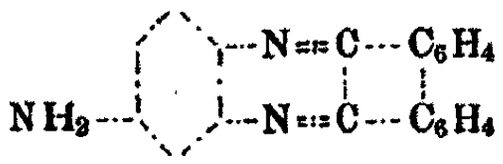
Aber auch Diketone der Fettreihe erzeugen aus dem Reductionsproducte des Chrysoidins Farbstoffe von dem unverkennbaren Character der Eurhodine.

Derartige Körper entstehen z. B. aus Glyoxal sowie aus der Dioxyweinsäure (Carboxytartronsäure). Der letztere geht, wie zu erwarten war, aus seiner gelben, alkalischen Lösung nicht in Aether über, weil er seiner Bildung nach das Carboxylderivat eines Eurhodins sein muss.

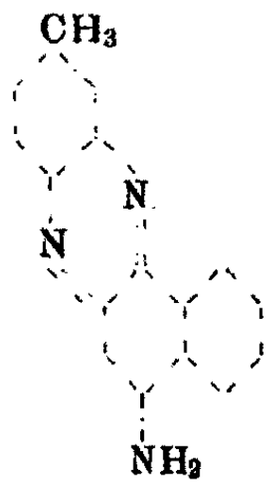
Auch Polyketone geben ähnliche Reactionen. Aus der Leukonsäure, welche ja nach den neuesten Untersuchungen von Nietzki ein Pentaketopentamethylen ist, wurde ein violettrother Farbstoff erhalten, welcher sich auf Alkalizusatz gelbbraun färbt.

Constitution der Eurhodine.

Dem aus Phenanthrenchinon und 1. 2. 4-Triamidobenzol entstehenden Eurhodin kommt unzweifelhaft die rationelle Formel

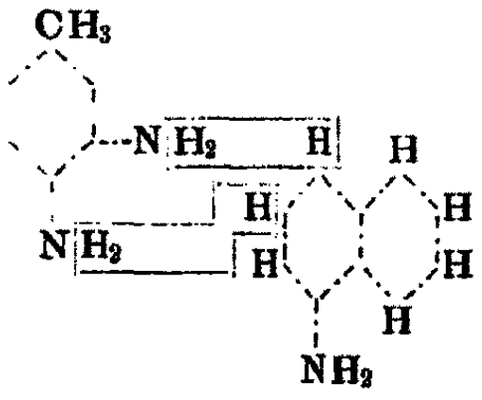


zu. Das ursprüngliche Eurhodin hingegen, für welches aus Vorstehendem hervorgeht, dass dasselbe ein Amidonaphtyltoluchinoxalin ist, dürfte wohl am wahrscheinlichsten nach dem Schema



zusammengesetzt sein.

Die leichte Ersetzbarkeit der Amido- durch die Hydroxylgruppe macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass diese Amidogruppe am Naphtylrest des Moleküls sich befindet. Das Zustandekommen eines solchen Moleküls erklärt sich ungezwungen aus dem entwasserstoffenden Einfluss des Amidoazokörpers auf schon entstandenes Orthotoluylendiamin und vorhandenes α-Naphtylamin:



Nur bei dieser Auffassung wird es begreiflich, weshalb aus dem β-Naphtylamin kein Eurhodin sich bildet, was, wie ich mich ausdrücklich überzeugt habe, in der That der Fall ist.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergiebt sich, dass die Chinoxaline chromogene Körper sind, deren schlummerndes Färbevermögen blos der Einführung salzbildender Gruppen bedarf, um

wachgerufen zu werden.[1]) Die chromophore Gruppe ihres Moleküls ist die doppelte, in Orthostellung befindliche — C ⁼⁼ N — Kette. Sie erinnern in dieser Beziehung an das Anthrachinon, dessen chromophore Gruppe $\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}\!\!>\!CO\!<\!\!\begin{matrix} - \\ - \end{matrix}$ ebenfalls ihre stark färbenden Eigenschaften nur durch Beihülfe salzbildender Gruppen zu entfalten vermag.

Das weitere Studium der Eurhodine bleibt vorbehalten.

Berlin, den 22. Februar 1886.

Organ. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Berlin.

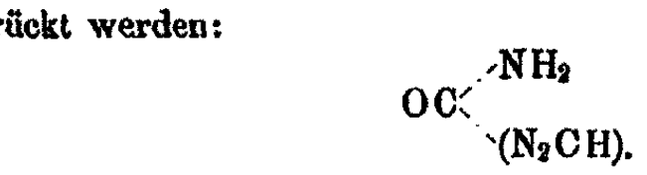
---

103. A. Wunderlich: Ueber Carbamincyamide.

[Auszug aus einer Inauguraldissertation[2]) als vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Die von Hallwachs[3]) im Anschluss an die Berichtigung über den Cyanharnstoff von Poensgen dargestellte und untersuchte Amidodicyansäure — vergl. auch Baumann[4]) — verhält sich in allen ihren Eigenschaften wie ein Cyanamid, worin ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $CONH_2$ ersetzt ist, und kann demnach als Carbamincyamid bezeichnet und ihre Constitution durch folgende Structurformel ausgedrückt werden:



Sie ist nämlich eine einbasische Säure, weil der, durch die ihm anhaftende Gruppe $CONH_2$ noch stärker sauer gewordene Cyamidrest ein einziges Wasserstoffatom enthält; sie entsteht aus cyansaurem Kali und Cyanamid in wässeriger Lösung, d. h. also auch aus Kaliumcyanamid und Cyansäure, wie Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak, und spaltet sich auch leicht in Cyansäure und Cyanamid; sie geht durch Wasseraufnahme in Biuret, Carbaminharnstoff, über, wie Cyanamid unter gleichen Bedingungen in Harnstoff.

---

[1]) Otto N. Witt, diese Berichte IX, 522.

[2]) Ueber Carbamincyamide. Inauguraldissertation von A. Wunderlich. Würzburg 1886.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 153, 293.

[4]) Diese Berichte VIII, 708.

Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung der Amidodicyansäure zu erbringen, habe ich folgende Versuche angestellt.

Charakteristisch für die genannte Synthese der Amidodicyansäure wäre, dass Cyanamid wie Ammoniak ein Wasserstoffatom an den Cyansäurestickstoff abgiebt und die so frei werdenden Valenzen sich binden. Ich habe daher die Bildungsweisen der verschiedenen Harnstoffe nachgeahmt, aber, da die freie Amidodicyansäure leicht zerfällt, nicht Cyanamid, sondern Natriumcyanamid auf Isocyanate und Senföle einwirken lassen. In quantitativer Reaction und bei Zimmertemperatur habe ich so erhalten: Aethylcarbaminnatriumcyamid, Methyl-, Aethyl-, Allyl- und Phenylthiocarbaminnatriumcyamid.

Um diese Verbindungen darzustellen, setzt man zu der alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid allmählich den betreffenden Isocyansäureäther oder das Senföl. Nach jedem Zusatz tritt fühlbare Erwärmung ein; nach beendigter Reaction reagirt das Gemisch neutral.

Das Additionsproduct scheidet sich während der Reaction nach Maass seiner grösseren oder geringeren Löslichkeit in Alkohol als weisses Pulver aus, vollständiger durch Zusatz von Aether, und kann nach den üblichen Methoden weiter behandelt werden; denn es darf mit Wasser und Alkohol eingedampft werden und verträgt trocken hohe Temperatur im Luftbade.

Aethylcarbaminnatriumcyamid gleicht ganz dem amidodicyansauren Natrium, ist ebenso wenig löslich in Alkohol wie dieses, setzt sich auch mit Kupfersalzen in wässeriger Lösung zu einer grünen, wasserhaltigen, krystallisirten Kupferverbindung um.

Die Natriumverbindungen der Thioreihe krystallisiren schön, liefern aber keine krystallisirten Kupferverbindungen, sondern mit Kupfersalzen, wie mit den Salzen anderer schwerer Metalle, weisse, flockige Niederschläge.

Im Uebrigen gleichen sich und dem amidodicyansauren Natrium die Carbamincyamide ebenso sehr wie die verschiedenen Harnstoffe unter einander.

Die Carbamincyamide selbst werden aus der wässerigen Lösung der Natriumverbindungen durch Säuren (nicht durch Kohlensäure) krystallinisch abgeschieden nnd zerfallen beim Erwärmen mit Wasser oder bei Gegenwart freier Säure (nicht Arsensäure) in Cyanamid und den anderen Bestandtheil.

Analysen:

1. Aethylcarbaminsilbercyamid.

0.7229 g wurden mit wässriger Chlornatriumlösung im Ueberschuss versetzt; das gebildete Chlorsilber wog 0.4707 g.

Dieses Resultat und die Verbrennung ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6N_3OAg$
C	22.0	21.8 pCt.
H	2.8	2.7 »
N	19.4	19.2 »
Ag	49.0	49.0 »

2. Methylthiocarbaminnatriumcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_4N_3SNa$
Na	16.5	16.8 pCt.

3. Aethylthiocarbaminnatriumcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6N_3SNa$
Na	15.3	15.2 pCt.

4. Allylthiocarbaminnatriumcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6N_3SNa$
Na	14.4	14.1 pCt.
S	19.8	19.6 »

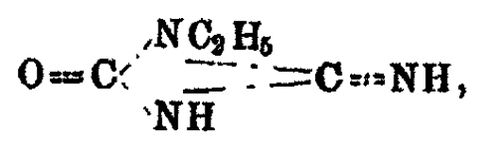
5. Phenylthiocarbaminnatriumcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_3SNa$
Na	11.4	11.6 pCt.

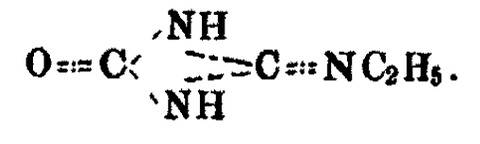
Wollte man die bisher angenommene Constitution der Amidodicyansäure,



aufrecht erhalten und auch auf die neuen Körper ausdehnen, so wird durch Einführung von Alkyl für Natrium sofort ersichtlich, dass das saure Wasserstoffatom in die Gruppe C=NH verlegt werden müsste. Denn aus Aethylisocyanat wird durch Addition von Cyanamid eine Säure, aus Amidodicyansäure durch Substitution von Aethyl für das saure Wasserstoffatom aber ein neutraler Körper. Das ist nur möglich, wenn von den drei Wasserstoffatomen der Amidodicyansäure dasjenige sauer ist, welches die exceptionelle Stelle einnimmt, denn dann entsteht in der That im ersteren Falle die Verbindung



im letzteren



Nach meiner Auffassung entstehen Aethylcarbamincyamid und Carbaminäthylcyamid.

Hier ist auch der Isomerie und Verschiedenheit von Aethylthiocarbaminmethylcyamid und Methylthiocarbaminäthylcyamid zu gedenken. Ersteres wird erhalten aus Aethylcarbaminnatriumcyamid und Jodmethyl und schmilzt bei 162°, letzteres aus Methylthiocarbaminnatriumcyamid und Jodäthyl und schmilzt bei 106°.

Ausser den genannten Carbaminalkylcyamiden wurden noch dargestellt Allylthiocarbaminmethylcyamid und Phenylthiocarbaminäthylcyamid. Es sind gut krystallisirende, in Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche, indifferente Substanzen von scharfem Schmelzpunkt. Ihre Bildung aus der Natriumverbindung in alkoholischer Lösung und Jodalkyl tritt in der Thioreihe bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung ein, etwas schwieriger in der Sauerstoffreihe.

Schmelzpunkte:

Methylthiocarbaminäthylcyamid .	106°	Isomere
Aethylthiocarbaminmethylcyamid	162°	Isomere
Allylthiocarbaminmethylcyamid .	110°	
Phenylthiocarbaminäthylcyamid .	119°	
Carbaminäthylcyamid	121°.	

Analysen:

1. Allylthiocarbaminmethylcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_9N_3S$
C	46.1	46.4 pCt.
H	5.9	5.8 »
N	27.2	27.2 »
S	20.2	20.6 »
		100.0 pCt.

2. Methylthiocarbaminäthylcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9N_3S$
N	29.4	29.4 pCt.

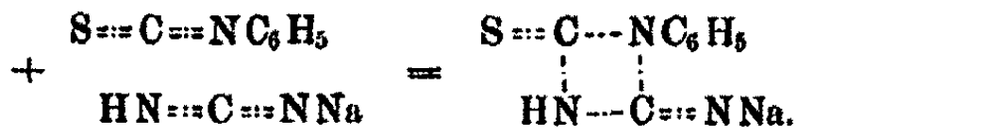
3. Aethylthiocarbaminmethylcyamid.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9N_3S$
N	29.3	29.4 pCt.

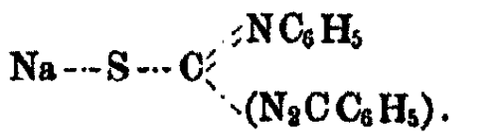
Für die Unzulässigkeit obiger Ringformeln möge hier geltend gemacht werden, dass Natriumphenylcyanamid sich mit Phenylsenföl in folgender Weise vereinigen würde:

$$\begin{array}{l} S{:::}C{:::}NC_6H_5 \\ + \\ C_6H_5N{:::}C{:::}NNa \end{array} = \begin{array}{l} S{:::}C\cdots NC_6H_5 \\ \quad\vdots\quad\vdots \\ C_6H_5N\cdots C{:::}NNa\,, \end{array}$$

wenn Natriumcyanamid und Phenylsenföl nach folgendem Schema reagirten:



Diese Analogie wird aber durch den Versuch nicht bestätigt; denn im ersteren Falle bleibt die mit Natriumcyanamid eintretende Erwärmung und Neutralisation des reagirenden Gemisches aus. Wahrscheinlich entsteht folgender noch zu untersuchende Körper:



Entscheidende Versuche über die vorliegenden Constitutionsfragen bestehen in Veränderungen des Cyamidrestes und können sich auf die Addition von Schwefelwasserstoff an diesen beschränken.

Durch Kochen mit Schwefelammonium wurde aus Amidodiocyansäure Monothiobiuret dargestellt und analog aus den betreffenden Thiocarbamincyamiden Methyl-, Aethyl-, Allyl- und Phenyldithiobiuret. Davon giebt Monothiobiuret noch Biuretreaction, und Phenyldithiobiuret ist identisch mit dem von Glutz[1]) aus Persulfocyansäure durch Kochen mit Anilin erhaltenen Biurete und zeigte alle von Glutz angeführten Eigenschaften seines Biurets.

Die Biurete sind in Alkalilösung und Ammoniak leicht löslich, die der Fettreihe auch in heissem Wasser und kaum in Aether, dagegen Phenyldithiobiuret gar nicht in Wasser, aber leicht in heissem Alkohol und Aether.

Monothiobiuret krystallisirt mit einem Molekül Wasser in Asbeststäbchenform oder in breiten, stumpfen, traubig gruppirten Nadeln, Allyldithiobiuret in centimeterlangen, geraden Linien, die übrigen dargestellten derb flockig bis zart.

Alle geben mit Kupfersalzlösung weisse Niederschläge.

Analysen:

1. Monothiobiuret.

	Gefunden durch Trocknen bei 100°	Berechnet für $C_2H_5N_3OS + H_2O$
H_2O	12.9	13.1 pCt.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5N_3OS$
C	20.1	20.1 pCt.
H	4.2	4.2 »
N	35.8	35.4 »
S	26.9	26.9 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 44.

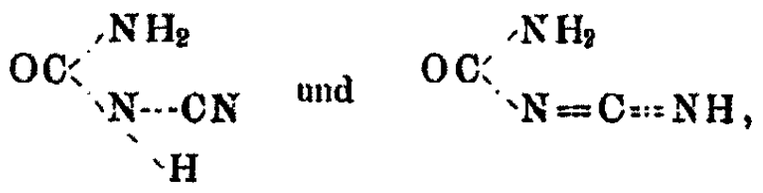
2. Phenyldithiobiuret.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9N_3S_2$
C	45.6	45.4 pCt.
H	4.3	4.3 »
N	19.9	19.7 »

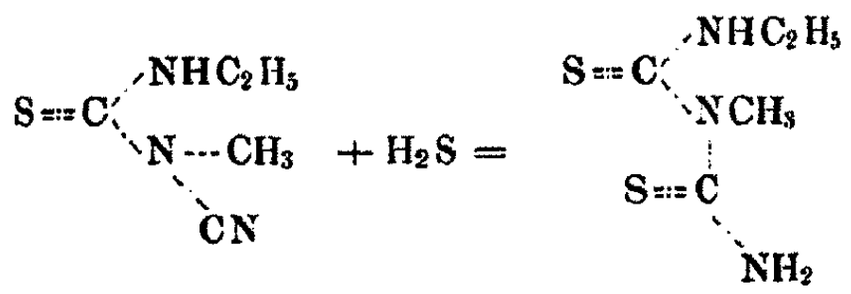
Durch ammoniakalische Silberlösung kann den Thiobiureten Schwefelwasserstoff wieder entzogen und die Muttersubstanz regenerirt werden. So wurden z. B. aus 0.35 g wasserfreiem Monothiobiuret durch Entschwefelung mit ammoniakalischer Silberlösung und Versetzen des gebildeten amidodicyansauren Ammoniaks mit Kupfersulfat 0.35 g grosse, himmelblaue Krystalle von Carbaminkupfercyamid erhalten und etwas grünes, basisches Salz, was sich immer mit bildet. Die berechnete Menge wäre 0.39 g.

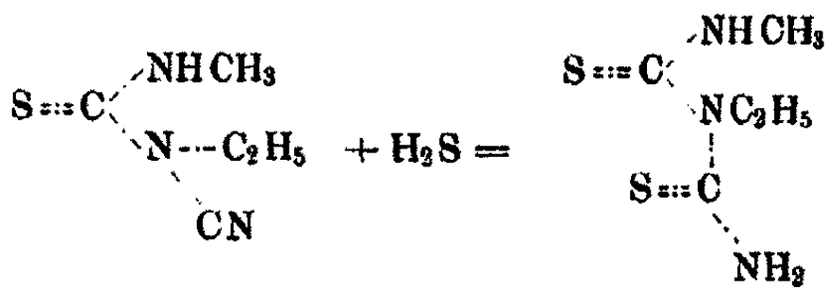
Die Biuretbildungen bedeuten Addition von Schwefelwasserstoff an substituirte Cyanamide; die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus den Biureten bedeutet Entschwefelung von Thioharnstoffen. Beides hat nichts Auffälliges an sich und fordert keine neue Hypothese wie die Hallwachs'schen Formeln.

Geht man in der Voraussetzung weiter, es mit Carbamincyamiden zu thun zu haben, so ist noch zu unterscheiden zwischen Carbamincyamiden im wörtlichen Sinne und Carbamincarbimiden, graphisch:

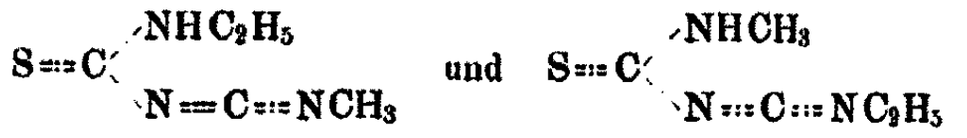


oder in anderer Nomenclatur zwischen Cyanharnstoffen und Carbylimidharnstoffen. Bemerkt sei, dass sich beide Formen jedenfalls aus den gewonnenen Körpern, nämlich den Thiobiureten, darstellen lassen, und dass die Frage, ob gegenwärtig nur die Carbamincyamide oder nur die Carbamincarbimide vorliegen am einfachsten durch Addition von Schwefelwasserstoff an Aethylthiocarbaminmethylcyamid einerseits und Methylthiocarbaminäthylcyamid andererseits entschieden wird, wie folgende Skizze augenfällig macht:





Diese Producte wären isomer, während die Körper:



ein und dasselbe Biuret liefern müssten.

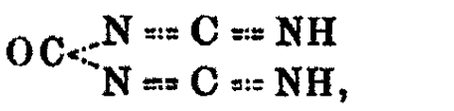
Ein Vorversuch hierüber mit kleinen Mengen ist schon gemacht und der Hauptversuch genauer durchzuführen. Sollte sich hierbei bewahrheiten, dass das sogenannte Cyanamid stabile Verbindungen als Carbimid eingeht, so dürften die Carbamindicyandiamide, von denen ich auch ein Exemplar (Phenylthiocarbamindicyandiamid) dargestellt, jedoch noch nicht genügend untersucht habe, von Interesse sein, da sie eine Kette bilden, an deren einem Ende ein Amid (mit typischem Wasserstoffatom), an deren anderem Ende ein Cyamidrest sich befindet, die wegen passender Länge der Kette wie frei auf einander wirken und durch innere Guanidinbildung den Tricyanring schliessen könnten, so dass derartige Ringe, wie sie neuerdings von Peter Claëson und von A. W. Hofmann näher untersucht sind, in durchsichtiger Synthese zu erhalten wären.

Auch die von Rathke[1]) bewirkte Vereinigung von Dicyandiamid mit Rhodanwasserstoffsäure dürfte durch meine Arbeit in neuem Lichte erscheinen. — In der a. a. O. von Rathke discutirten Thatsache, dass Ammoniak die Bildung von Dicyandiamid aus Cyanamid sehr befördert, darf vielleicht ein Specialfall der von mir beschriebenen Carbamincyamidbildung erblickt werden. Denn vergleicht man eine Mischung von molekularen Mengen Natriumcyanamid und Cyanamid mit einer solchen von Natriumcyanamid und Senföl, so spielt das freie Carbimid im ersteren Falle die Rolle des Senföls im zweiten. $HN=C=NH$ ist ähnlich $S=C=NH$, da nur die eine Gruppe $C=NH$ in beiden Reactionen in Mitleidenschaft gezogen wird. Gebildet wird im ersten Falle Natriumdicyandiamid, im zweiten Thiocarbaminnatriumcyamid. Beidemal ist nöthig, dass Natriumcyanamid ein basisches Wasserstoffatom an den Stickstoff eines fremden Moleküles abgiebt, was eben freies Cyanamid nicht so leicht thut wie Alkalicyamid.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3102.

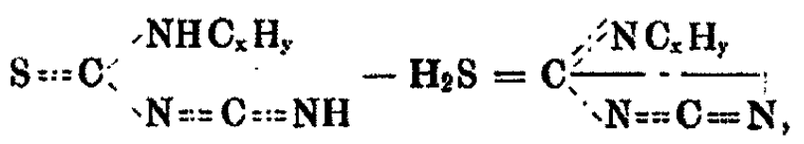
Gelänge es weiter, Dicyandiamid wieder mit Cyanamid zu vereinigen (wenn letzteres nicht selbst leichter in Dicyandiamid überginge), so würde die entstehende Kette sich zum sechsgliedrigen Ringe schliessen, wie es in der That bei Alkylcyamiden der Fall ist, bei welchen gerade die Reaction nicht beim Dicyandiamid stehen bleibt. Doch kann bei diesen der Vorgang in der Regel auch ein anderer sein, sich rein durch Lösung doppelter Bindungen vollziehen, oder ein gemischter, wie aus den verschiedenen Arten von Melaminringen, welche A. W. Hofmann kennen lehrt, hervorgeht.

In diesem Zusammenhange gewinnt auch die Synthese eines Carbonyldicyamids

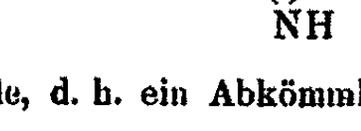


das aus Aethylcarbonat oder Phosgen mit überschüssigem Natriumcyanamid zu erhalten sein wird, Bedeutung, auch für die Constitution des Dicyandiamids. Denn die resultirende Kette besitzt ebenfalls die erforderliche Länge, dass die Cyamidgruppen an ihren Enden wie freies Cyanamid unter innerer Dicyandiamidbildung auf einander wirken und den sechsgliedrigen Ring schliessen dürften.

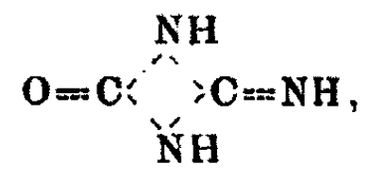
Was die viergliedrigen Kohlenstoffstickstoffringe betrifft, welche man bisher in Amidodicyansäure und Dicyandiamid annahm, so werden auch solche durch Entschwefelung der Carbaminthiocyamide resultiren z. B.



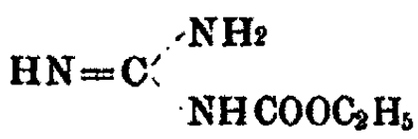
woraus durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff eventuell folgender Körper:



entstehen würde, d. h. ein Abkömmling der imaginären Amidodicyansäure:



die ich neuerdings aus dem Guanolin von Nencki:



durch einfaches Erwärmen im Luftbade auf 110—120° bis zu rich-

tigem, constanten Gewicht gewonnen zu haben glaube, aber noch nicht genügend untersucht und analysirt habe.

Diese Verbindung ist total verschieden von der aus cyansaurem Kali und Cyanamid entstehenden Amidodicyansäure von Hallwachs.

Hrn. Prof. Dr. Otto Hecht, in dessen Laboratorium vorstehende Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für seine wohlwollende und wesentliche Unterstützung zum höchsten Danke verpflichtet.

Realgymnasium, Würzburg; Februar 1886.

---

104. D. Mendelejeff: Notiz über die Contactwirkungen.

(Eingegangen am 25. Februar.)

[Uebersetzt von L. Jawein.]

Die Existenz einer inneren, unsichtbaren Bewegung in allen Körpern kann jetzt keinem Zweifel unterliegen. Werden aber die Moleküle als Einheiten einer Ordnung, nach Analogie z. B. mit denen des Sonnensystems, von den Atomen, als den Einheiten einer anderen Ordnung, analog denen der Planeten mit ihren Begleitern unterschieden, so lässt sich denken, dass die innere Bewegung aus der Gesammtheit der Bewegungen der Moleküle und der Atome besteht. Alles das, was auf die eine Art der Bewegung einwirkt und dieselbe verändert, muss daher auch die andere Art der Bewegung modificiren. Beim Erwärmen z. B. muss sich nicht nur die Bewegung der Moleküle, sondern auch die der Atome verändern.

Stellt man sich die isolirte Masse eines Körpers vor, so muss man in allen Zuständen desselben auf der Oberfläche eine andere Art der inneren Bewegung oder eine andere Vertheilung der Theile, Moleküle und Atome, annehmen, als im Innern der Masse. Wenn aber auf der freien, den Körper begrenzenden Oberfläche sowohl die molekularen Bewegungen, als auch die der Atome andere sind, als im Innern der Masse eines homogenen Körpers, so müssen auch beim Zusammentreffen zweier Körper an ihren Berührungspunkten die inneren Bewegungen in denselben verschieden sein. Es werden hierbei wirkliche Perturbationen, Abweichungen in den Bewegungen stattfinden und zwar anderer Art, als auf der freien Oberfläche, auf welche die verschiedenen Bewegungen durch die Wirkung der Moleküle und Atome der einen Reihe auf die an der Oberfläche befindlichen be-

dingt werden, während beim Zusammentreffen zweier Körper die Veränderungen auf ihrer Oberfläche von der Wirkung sowohl ihrer eigenen, als auch der fremden Atome und Moleküle abhängen werden. Der Grad oder sogar die Dauer der Perturbationen oder der Veränderungen in den Bewegungen werden von der Individualität der sich berührenden Körper abhängen, d. h. sie werden einen rein chemischen Charakter tragen.

Andererseits muss zugegeben werden, dass die Bewegungen sowohl der Moleküle als auch der Atome sich ebenso, wie der physikalische Zustand, unter dem Einfluss der Bedingungen der Temperatur, des Druckes und der elektrischen Spannung verändern. Die in Folge der Berührung mit einem anderen Körper eintretenden Veränderungen in den inneren Bewegungen können folglich in qualitativer und quantitativer Hinsicht denjenigen Veränderungeu der inneren Bewegung entsprechen, welche unter dem Einfluss der erwähnten physikalischen Bedingungen, also z. B. der Veränderung der Temperatur vor sich gehen. Dieses zwingt zur Zusammenstellung der katalytischen oder Contact-Erscheinungen mit denen der Dissociation. Das beim Erwärmen stattfindende Zerfallen des Wasserstoffhyperoxyds ist also seinem Wesen nach mit demjenigen gleich, das in dieser Substanz infolge der Anwesenheit vieler pulverförmigen Körper vor sich geht. In jenem Falle wird das Atom-Gleichgewicht in der Masse, hier dagegen auf der Berührungsfläche gestört, und es tritt ein Zerfallen ein.

Nehmen wir zwei einander berührende Körper A und B. Auf den Berührungsflächen sowohl von A, als auch von B, sowohl in den Melekülen, als auch den Atomen derselben wird eine Veränderung in der Bewegung eintreten. Diese Veränderung der Bewegung kann nur folgende drei Resultate chemischer Art ergeben.

1. Die Atome in den Molekülen A und B ändern die Art ihrer Bewegung, ohne dabei aus dem früheren Gleichgewicht zu kommen, es geht keine chemische Veränderung vor sich, wie ja eine solche auch beim Erwärmen oftmals nicht eintritt, es kann jedoch eine sichtbare physikalische Erscheinung vor sich gehen. Ohne mich hierbei länger aufzuhalten, will ich nur auf die grössere oder geringere, positive oder negative Aenderung in der Spannung beim Vermischen von Dämpfen und Gasen und auf deren Condensation auf Oberflächen, also z. B. auf die Hygroskopicität, hinweisen. Die Klasse solcher Erscheinungen, wie die Condensation der Gase durch poröse Körper, bildet den Uebergang zur Reihe der echten chemischen Verbindungen, die mit den Lösungen und der Osmose (dem Durchdringen des Wasserstoffs durch Eisen, Platin u. a.) beginnen.

2. Die Atome der Moleküle A kommen in den Zustand der inneren Bewegung, in Folge dessen sie mit den Atomen von B neue Moleküle bilden, d. h. es findet eine Vereinigung, Ersetzung oder Zer-

setzung statt. Aus A + B ist entweder AB oder C + D, oder M + N + O und s. w. entstanden. Die entstandenen Körper enthalten natürlich dieselben materiellen Atome, wie die in die Reaction tretenden, die Energie der inneren Bewegung kann aber verschieden, grösser oder geringer sein, oder auch dieselbe bleiben, wie sie in A und B war. Eine einfache Auflösung, bei welcher ein Uebergang in den flüssigen Zustand, ebenso wie eine Contraction oder Ausdehnung stattfindet, bei welcher aber auch ein gegenseitiges Durchdringen und Vertheilen vor sich geht, was für eine jede chemische Einwirkung charakteristisch ist, bietet ein deutliches Beispiel dafür, dass die Einwirkung von A auf B von Wärmeabsorption oder Wärmeentwickelung begleitet sein kann, und dass beim Beobachten der algebraischen Summe der Wärmeeffecte verschiedener Art wir darin nicht eine Entscheiduug für die von der Mechanik der chemischen Processe gestellten Aufgaben suchen dürfen, obgleich wir das volle Recht und oft nur die einzige Möglichkeit haben, nach den thermochemischen Daten allein über die Energie der ursprünglichen und der zurückbleibenden inneren Bewegung zu urtheilen. Die Reaction zwischen A und B geht augenscheinlich nur an der Berührungsfläche vor sich, und an derselben findet daher eine Veränderung in der inneren Bewegung sowohl von A, als auch von B statt, folglich verläuft, streng genommen, eine jede Reaction nicht mit den ursprünglich angewandten Molekülen, sondern mit denen, die bereits durch die Berührung ihren Anfangszustand verändert haben. So lange man sich auf diese oder jene Weise nur mit dem Streben begnügt, ähnliche Reactionen zu klassificiren, oder, indem man auf einmal zu weit geht, sich bemüht, die Vertheilung der Atome in dem von den Molekülen eingenommenen Raume auszudrücken, ohne dabei in Betracht zu ziehen, welcher Art die Bewegung der Atome in dem Moleküle sei, oder, richtiger ausgedrückt, in der Gesammtheit der Moleküle, da wir ja keinen Begriff von dem isolirten Moleküle haben, während in dem Complexe der Moleküle ein Umtausch der einzelnen Atome stattfinden muss oder wenigstens kann, so lange werden, wie mir scheint, unsere Urtheile über die Structur (Constitution) der Moleküle blos künstliche Schemata bleiben. Wenn die Moleküle AB und AB gegeben sind, so kann A aus dem ersten in das zweite übergehen und umgekehrt. Der für eine Masse von chemischen Umsetzungen so allgemeine Vorgang der Substitution, kann, ohne dass er alle chemischen Reactionen umfasst, wie es Gerhardt beinahe glaubte, dennoch vielleicht allen Molekülen, selbst denen der complicirtesten Körper eigen sein, weil derselbe in dem Zustande der chemischen Unveränderlichkeit bereits zwischen den homogenen Atomen homogener Moleküle in derselben Weise vor geht, wie zwischen den ungleichartigen Atomen ungleichartiger Moleküle. Nach der Gesammtheit der gegenwärtigen Vorstellungen zu urtheilen ist also das che-

mische Gleichgewicht immer dynamisch und nicht statisch, wie bei den Planeten und deren Begleitern im Sonnensystem, das ein Molekül des Weltalls vorstellt. Was die wirkliche chemische Einwirkung von A auf B anbetrifft, so scheint es mir nicht überflüssig zu sein, hier zu bemerken, dass die berühmten Versuche von Spring über die Bildung der Verbindungen beim Zusammentreffen der pulverförmigen Gemische fester Substanzen ihre richtige Erklärung durch die Annahme der Veränderungen in der Bewegung der Atome in den Molekülen bei der Berührung verschiedenartiger Körper erhalten. Wie innig ein Pulver zweier Körper, die die Fähigkeit besitzen, beim Erwärmen auf einander einzuwirken, auch gemischt werden mag, so wird dennoch die Zahl der Berührungspunkte der verschiedenartigen Moleküle sehr begrenzt sein. Wird aber die pulverförmige Mischung zusammengepresst, so wächst die Zahl der Berührungspunkte oder Flächen zugleich mit dem Drucke und der Annäherung. Man steht hier augenscheinlich vor der Nothwendigkeit, anerkennen zu müssen, dass dem Reagiren eine Veränderung in der Bewegungsart der Atome im Molekül vorangeht; ist dies der Fall, dann erweist sich aber auch eine bestimmte Temperaturerhöhung zum freien Verlaufe der Reaction als nothwendig. Indem die Berührung einen neuen Zustand der Atome hervorruft, kann sie die Reactionstemperatur erniedrigen oder überhaupt verändern. Die altbekannten Eudiometerversuche mit einem Gemisch von Knallgas und verschieden anderen Gasen weisen deutlich darauf hin, weil der Einfluss der Beimengung verschiedener Gase nicht ein und derselben Entflammungstemperatur entspricht. Unter gewöhnlichen Bedingungen können wir die Wirkung des Contactes nur als eine die Reactionstemperatur erniedrigende beobachten und bemerken. Aus dem Gesagten ist es ebenso ersichtlich, dass in einigen Fällen der Druck zum Hervorrufen der Reaction nicht genügen wird, weil die eintretende Veränderung in der Bewegung der Atome in den Molekülen einen anderen Charakter haben kann, als die Veränderung, welche in der Bewegung beim Erwärmen vor sich geht. In der That zeigen die Versuche von Spring, dass der sich mit fast allen Metallen mehr oder weniger schnell und vollständig vereinigende Schwefel bei einem Drucke von 6500 Atmosph. weder mit Kohle, noch mit rothem Phosphor in Reaction tritt (diese Berichte XVI, 1002).

3. Die Atome des einen Körpers A kommen in einen solchen Bewegungszustand, dass zwischen ihnen an den Berührungspunkten die Neubildung oder Reaction beginnt. Wenn der Körper A homogen ist, so kann er sich zersetzen oder eine isomere Veränderung erleiden. Wenn der Körper A ein Gemenge zweier oder mehrerer Substanzen ist, so kann zwischen ihnen an den Berührungspunkten mit dem Körper B entweder ein Zerfallen, oder eine Vereinigung, oder

eine Ersetzung, oder auch diese und jene Reaction gleichzeitig vor sich gehen, d. h. es wird das sogenannte chemische Gleichgewicht eintreten.

Die Versuche von Hautefeuille und namentlich die von Lemoine (Ann. d. Chim. et Phys. 1877 (5), V. XII) haben gezeigt, dass unter dem Einfluss poröser Körper Jod auf Wasserstoff einwirkt ($H_2 + J_2 = 2HJ$), dass aber umgekehrt auch Jodwasserstoff zersetzt wird, wobei beide Reactionen dieselbe Grenze erreichen. In Berührung mit Platin vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff, was schon seit Döbereiner, Thenard u. anderen ist. Vor Kurzem haben Menschutkin und Konowalow (diese Berichte XVII, 1360) gezeigt, dass in Gegenwart einiger Substanzen schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen die Amylester sich unter Bildung von Amylen und Haloïdwasserstoff zersetzen und Konowalow (diese Berichte XVIII, 2808) hat darauf untersucht, welche Körper auf den Verlauf dieser Contactzersetzungen einwirken.

Zu den Beispielen der unter der Einwirkung des Contactes vor sich gehenden isomeren Veränderung gehört wahrscheinlich auch die von Schönbein entdeckte Bildung des Ozons in Gegenwart von feuchtem Phosphor. Da die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon eine endothermische Reaction ist (die Wärme absorbirt), so dient hier als Wärmequelle die gleichzeitig mit der Ozonisirung vor sich gehende Oxydation des Phosphors.

Das Gebiet der hier in Betracht gezogenen Art der Erscheinungen, die in Folge von Berührung vor sich gehen, wird bekanntlich Katalyse oder Contactwirkung, im engeren Sinne des Wortes, genannt[1]). Diese Erscheinungen bildeten früher den Gegenstand vieler Untersuchungen und beginnen jetzt wieder Interesse zu erwecken, dank dem Umstande, dass van t'Hoff deren Mitwirkung bei vielen gewöhnlichen Umwandlungen nachgewiesen hat. Aus der Stellung, welche diese Erscheinungen in dem System unserer Auseinandersetzung eingenommen haben, ist schon ihr inniger Zusammenhang mit den gewöhnlichen chemischen Reactionen zu ersehen. Bei diesen letzteren nehmen die beiden sich berührenden Körper A und B an der gegenseitigen Einwirkung Theil, hier dagegen A allein, obgleich wohl nicht anzunehmen ist, dass B an seinen Berührungsflächen in dem Zustande bleibt, in dem es ausserhalb der Reaction ist. Die ganze Bedeutung der Contacterscheinungen erklärt sich, wenn man sich vorstellt, dass der sich nicht verändernde Körper B sich in einem so beständigen Zustande befindet, dass eine verhältnissmässig geringe Perturbation in der Bewegung seiner Atome im Moleküle, die an der Berührungsfläche

[1]) Im weiteren Sinne muss man den Einfluss der Berührung in dem Gesammtgebiete aller chemischen Veränderung verstehen.

vor sich geht, keine Störung in dem Gleichgewichte der Atome seiner Moleküle hervorruft, während in dem sich verändernden Körper A das bewegliche Gleichgewicht der Atome im Molekül schon von selbst, noch vor der Berührung mit B, in einem dem Zerfallen oder der Unbeständigkeit nahen Zustande ist, so dass die verhältnissmässig unbedeutende Veränderung in der Bewegung, die an den Berührungsflächen vor sich geht, die Atome schon in einen für ein neues Gleichgewicht erforderlichen Zustand bringen kann, analog dem, wie Erwärmen eine ebensolche Veränderung in der Bewegung hervorrufen kann. Dieses zugegeben, muss bewiesen werden, dass der in Reaction tretende homogene oder gemischte Körper A, der sich beim Contacte verändert, sich in der That in einem der Veränderung nahen Zustande befindet. In der Wirklichkeit ist dies auch der Fall.

Zum Beweise genügt es zu zeigen, dass die beim Contacte vor sich gehenden Reactionen entweder zu solchen gehören, die in beiden Richtungen verlaufen und folglich nur einen geringen Wärmeeffect hervorrufen, oder dass dieselben in der Richtung der Wärmeentwicklung vor sich gehen, wenn die Reaction eben zu solchen gehört, die einen grossen Wärmeeffect hervorrufen.

Die Zersetzung und Bildung des Jodwasserstoffs gehen beim Contacte vor sich, aber der Gleichgewichtszustand des Jodwasserstoffs selbst und des Systems der Joddämpfe + Wasserstoff gehört nicht zur Anzahl der beständigen. Die Reaction der Substitution: $HJ + HJ = H_2 + J_2$ gehört zu denen, die sich umkehren lassen, sie geht bei schwacher Erwärmung von selbst vor sich. Das System Wasserstoff mit Joddämpfen muss bei der Reaction Wärme absorbiren (Thomsen), beim Contacte mit porösen Körpern findet es nun dieselbe in der Wärme, die in Folge der Gasverdichtungen an der Oberfläche frei wird. Die umgekehrte Reaction der Ueberführung des Jodwasserstoffs in Jod und Wasserstoff dagegen bietet als eine Wärme entwickelnde Reaction selbst in dieser Hinsicht keine Begrenzung, sie verläuft daher schnell und stellt es als zweifellos hin, dass beim Contacte nur die Temperatur der Reaction erniedrigt und deren Verlauf beschleunigt wird. Zur Zeit Corenwinder's (1851), der die unter dem Einflusse von Platinschwamm vor sich gehende Reaction zwischen Jod und Wasser entdeckte, konnte man dieses noch nicht sehen und aussprechen, weil die Ideen selbst über Gleichgewicht und Dissociation von S. C. Deville noch nicht allgemein geworden waren, Hautefeuille (1867) und Lemoine (1877) jedoch, die die Bedingungen zur gegenseitigen Einwirkung ausführlich ausgearbeitet haben, wurde es sofort ganz klar, und sie zogen den Schluss, dass der Contact mit dem Platin die Reactionstemperatur des Jodwasserstoffs erniedrigt. Das unbeständige Gleichgewicht der einzeln genommenen $H_2 + J_2$ oder HJ zeigt das Bestreben, in das beständige Gleichgewicht zu kommen, das einem

Gehalt von 18.6 pCt. an freiem Wasserstoff, sowohl in Gegenwart, als auch bei Abwesenheit von Platin entspricht.

Das System ist an und für sich unbeständig, der Contact führt es nur in ein beständigeres System über, was auch Erwärmen bewirken kann. Hier hat man es aber mit einer Reaction von geringem Wärmeeffect[1]) zu thun, während die Wirkung der Dissociation und des Contacts nicht nur bei solchen Reactionen, sondern auch bei denen hervortritt, die von einem grossen positiven Wärmeeffect begleitet sind. Das System Wasserstoff + Sauerstoff, das eine Masse von Wärme entwickelt, gehört zu den ersten, die in Beziehung der Contactwirkung erforscht wurden. Der Contact ruft auch hier eine Erniedrigung der Reactionstemperatur hervor. Ohne denselben erfordert die gegenseitige Einwirkung eine Temperatur von nahezu 500°, während unter der Wirkung des Contactes sie schon bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, besonders wenn reiner Platinschwamm genommen ist, oder bei bedeutend niedrigeren Temperaturen als 500°, wenn einige andere Metalle, Kohle u. a. benutzt werden. Die Empfindlichkeit einer solchen Wärme entwickelnden Reaction zum Contacte ist so gross, dass man wahrscheinlich auch bei allen Bestimmungen der Anfangstemperatur einer Reaction in ähnlichen Fällen eine Erscheinung beobachtet, die dem Contacte nicht ganz fremd ist. Um die Rolle des Contactes in der vorliegenden Reaction deutlicher hervortreten zu lassen, muss man den Verlauf der Zersetzung des Wassers in Gegenwart und in Abwesenheit von Platinschwamm erforschen. Nach dem oben Angeführten könnte man glauben, dass in dessen Gegenwart die Zersetzung des Wassers früher beginnen wird, als in dessen Abwesenheit, obgleich grosse Unterschiede in der Temperatur der Zersetzung nicht erwartet werden können. Wenn man dagegen in Betracht zieht, dass Wasserstoff + Sauerstoff ein Gemenge bilden, das exothermisch reagiren

---

[1]) Nach Thomsen (Thermoch. Unters. II, 36) entwickelt festes Jod mit Wasserstoff (J, H) = −6030 Cal., gasförmiges dagegen (bei 180°) nur −436 Cal. Bei den Temperaturen (265°, 350° und 440°), bei denen Lemoine arbeitete, ist folglich der Wärmeeffect nahe an Null. Angenommen, er bleibt derselbe (−436) wie bei 180°, so ergiebt sich, dass die Reaction $H_2 + J_2 = HJ + HJ$, indem sie vorwiegend in der angegebenen Richtung verläuft, −872 Cal. giebt, und folglich in der entgegengesetzten Richtung +872 Cal. Man erhält daher, indem man von H_2J_2 ausgeht und die Grenze erreicht, die 18.6 pCt. freiem Wasserstoff entspricht, eine Wärmemenge = −712, im Ganzen aus 2HJ = +162°, was auf 1 g der in Reaction tretenden Masse im ersten Falle −0.0028 und im zweiten +0.0006 grosse Cal. giebt. Für die Genauigkeit solcher Grössen in der Calorimetrie kann man aber nicht einstehen. Ausserdem liegen Gründe vor, anzunehmen, dass mit der Zunahme der Temperatur die Reaction der Joddämpfe mit Wasserstoff von selbst die Grösse des calorischen Effects verringert und sich Null nähert.

kann, so erweist sich die Erleichterung des Verlaufs dieser Reaction durch den Contact als gerade der allgemeinen These entsprechend, dass der Contact die Reactionstemperatur erniedrigt. Dasselbe muss auch in Bezug auf die Zersetzungen der Amylester u. a., die Konowalow beim Contacte mit verschiedenen Substanzen beobachtete, der Fall sein.

Meine kurze Notiz will ich damit schliessen, dass ich auf die Nothwendigkeit hindeute, eine Methode für die Untersuchungen zu finden, welche, wie mir scheint, zur Aufklärung nicht nur des Zusammenhanges der Contactreactionen mit den anderen Arten chemischer Umwandlungen, sondern auch selbst des Mechanismus der chemischen Veränderungen dienen müssen. Ich will nämlich sagen, dass der jetzige Zustand der Lehre von der Dissociation es erfordert, dass die Anfangstemperatur der Zersetzung des Körpers AB mit der Temperatur zusammenfalle, die zum Beginn der Reaction der Vereinigung von A und B erforderlich ist, da aber in einer Menge von Fällen dieses nicht beobachtet wird, trotzdem ja noch Fälle von deutlicher Uebereinstimmung mit dieser Lehre vorhanden sind, so fragt es sich, ob diese Abweichungen nicht von einer Contactwirkung abhängen. So z. B. wird Phosphor selbst bei gewöhnlicher Temperatur von Sauerstoff oxydirt, während weder Phosphorsäure noch deren Anhydrid, noch die Salze bei dieser Temperatur zersetzt werden. Die Oxydation des Phosphors ist freilich eine nur an der Oberfläche vor sich gehende Erscheinung und daher eine Contactwirkung und befindet sich vielleicht im Zusammenhange mit den Veränderungen sowohl des Phosphors, als auch des Sauerstoffs, welche an den Berührungsflächen eintreten. Mir scheint, dass eine Entscheidung hierüber auf viele chemische Vorstellungen einen Einfluss ausüben kann und muss, also z. B. auf unsere Begriffe über die Lösungen und über den Verlauf der chemischen Erscheinungen in den organischen Zellen. Der Begriff von den chemischen Verbindungen allein, die unter diesen Bedingungen entstehen, ist augenscheinlich noch nicht genügend, und eine genauere Erforschung der Contact-Erscheinungen ist daher zur Aufklärung der wichtigsten Fragen in der Chemie höchst wünschenswerth. Da ich nicht die Absicht hege, mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen, so habe ich mich entschlossen, in der vorliegenden Notiz einige meiner Gedanken darüber auseinanderzusetzen, denen ich aber weder den Charakter von Erklärungen beilegen, die auf Priorität Anspruch machen, noch auch den Schein der Abgeschlossenheit geben möchte, die sie bei mir selbst nicht angenommen haben.

Berichtigung:

Jahrg. XIX, No. 3, S. 352, Z. 4 v. o. lies:



Nächste Sitzung: Montag, 8. März 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 8. März 1886.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst den in der Sitzung anwesenden Herrn Professor Dr. Wilhelm Nagajosi Nagai aus Tokio als Gast, ferner das auswärtige Mitglied Herrn Dr. F. Mylius aus Freiburg i./Br.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Neufville, Rud. de, München;
Weise, W., Leipzig;
Valeur, Friedr., Aachen;
Solonina, Wassily, St. Petersburg;
Remisoff, P., Nowajir Alexandria;
Abel, Julius,
Plath, Gottfried, } Kiel;
Otten, Arthur,
Miller, Clifford N.,
Harper, Charles A., } Cincinnati;
Arapides, Leonidas A.,
Schmid, Alfred,
Gerber, Armand,
Schmidt, Anton,
Ramann, Hans Eduard,
Smirnoff, Alexis, } Zürich;
Kondakow, Iwan, St. Petersburg;
Siebert, H.,
Haën, W. de,
Stobbe, J.
Hausdorfer, A.,
Ernest, P.,
Röhrig, A.,
Wenck, G., } Leipzig;
Voit, E.,
Küster, W.,
Alexander, H.,
Kohen, E.,
Valentin, V.,

Rudelius, Dr. Carl, Lund [Schweden];
Peters, C., Berlin;
Barth, Kurt, stud. chem., } Charlottenburg;
Ziemssen, Hans, stud. chem., }
Tust, Paul, Berlin;
Wende, Hermann, Charlottenburg;
Hoffmann, Carl, } Dresden;
Irrgang, Curt,
Kämnitz, Max,
Meissner, Oscar,
Otto, Paul,
Schuler, Jacques,
Steifon, Nicolas,
Stepanoff, Mamikow,
Thieme, Arthur,
Varnholt, Ludwig,
Tornero, Juan, Santiago de Chile;
Schultz-Hencke, Dankmar, Charlottenburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Hirschsohn, Dr. mag. pharm., St. Petersburg, Russ. pharm. Handelsgesellschaft (durch J F. Holtz und F. Tiemann);
Cosineru, Dr., Jassy (Rumänien) (durch S. Gabriel und J. Biedermann);
Zuschlag, Georg, Friedrichstr. 105, II, Berlin NW., (durch R. Ebert und J. Biedermann);
Loewenberg, Dr. Georg, Oranienburgerstr. 57, Berlin N. (durch S. Gabriel und A. Wohl);
Leo, Dr., chem. Abth. d. physiol. Instit., Berlin NW. (durch A. Kossel und C. Schotten);
Erp, H. van, Nieuwe Ryn 30, Leiden (durch P. van Romburgh und C. Hensgen);
Obermüller, Paul, } Strassburg i./E., chem. Univers.-Laborat. (durch R. Fittig und L. Wolff);
Miller, Harry East, }
Brown, H. C., }
Herbst, Edgar, Offenbach a./M. (durch P. Friedlaender und B. Priebs);
Weller, Joseph, Carlsgraben 24, } Aachen (durch A. Michaelis und L. Weitz);
Philips, Bernhard, Wilhelmstr. 22,
Dörken, Karl, Sandkaulbach 9,
Marquardt, Albert, Harscampstr. 40,
Holde, David, Marienstr. 9, pt., Berlin NW. (durch O. N. Witt und S. Kleemann);

Holland, Professor Dr. J. M., Jefferson Medical College, Philadelphia, Pennsylvanien, U. S. A. (durch H. Kämmerer und H. Stockmeier);

Kues, Werner, Dietrich, Franz, Fraenkel, Adolf, } Erlangen, chem. Labor. d. Univers. } (durch O. Fischer und C. Paal);

Antrick, Dr. Otto, Assist. am chem. Labor. d. landwirth. Hochschule, Berlin N., Invalidenstr. 42, Portal VII (durch A. Pinner und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; redig. v. M. Nevole; Jahrg. X, No. 4. Prag.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica. Anno secondo. Dispensa 15a. Torino 1886.
155. Commission géologique et d'histoire naturelle et musée de Canada. Rapport des opérations 1882—83—84. (Traduction) (Ottawa). Nebst Karten etc.
408. Görz, J. Handel und Statistik des Zuckers. Ergänzungsband. Berlin 1885.
1838. Bunsen, R. Flammenreactionen. 2. Auflage. Heidelberg 1886.
1839. Richarz, Franz. Die Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Unterschwefelsäure bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.
1840. Jochum, Paul. Ueber die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
1841. Guareschi, Icilio. Sulla γ-diclornaftalina e l'acido orthomonoclornaftilico. — Nuove ricerche sulla naftalina.
1842. Raske, Karl. Zur chemischen Kenntniss des Embryo. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1843. Nicolaysen, Carl. Zur Kenntniss des Phenylacridins. Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1885.
1844. Paetow, Ulrich. Ueber Benzylarsenverbindungen. Inaug.-Diss. Rostock 1885.
1845. American Institute of Mining Engineers. Sep.-Abdr.
1846. Bertoni, Jacques. Recherches nouvelles sur l'éthérification par double decomposition.

Der Vorsitzende: C. Scheibler. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

105. Fr. Iwig und O. Hecht: Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu einer unter gleicher Ueberschrift vor einigen Jahren (diese Berichte XIV, 1760) veröffentlichten Mittheilung erlauben wir uns, noch einige nachträglich gemachte Beobachtungen hinzuzufügen[1]). Als Oxydationsproducte des Mannits durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung unter den in der citirten Mittheilung angegebenen Bedingungen hatten wir Ameisensäure, Oxalsäure, etwas Weinsäure und einen die Fehling'sche Lösung leicht reducirenden Körper erhalten, den wir damals für einen Zucker anzusehen geneigt waren. Wir erwähnten dort, dass nach der Ausfällung der Oxalsäure und Weinsäure mit essigsaurem Calcium das eingedampfte Filtrat auf Zusatz von basisch essigsaurem Blei nur eine schwache Trübung gegeben habe. Wahrscheinlich war bei jenem Versuch die Flüssigkeit zu weit eingedampft worden; denn bei späteren Oxydationen erhielten wir durch dieses Reagens regelmässig einen ansehnlichen, flockigen, weissen Niederschlag. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff freigemachte Säure verhielt sich der von Gorup-Besanez entdeckten Mannitsäure ähnlich; jedoch zeigte das daraus bereitete Calciumsalz bei verschiedenen Versuchen keine constante Zusammensetzung, und da die geringe Menge der erhaltenen Säure zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, müssen wir es dahingestellt sein lassen, ob es wirklich Mannitsäure oder vielleicht eine kleine Menge der unten beschriebenen Säure war.

Aus dem Filtrate wurde das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt; beim Eindampfen der filtrirten Lösung entwickelte sich ein durchdringender Geruch nach Trimethylensulfid, und zugleich schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der jedoch zu einer Analyse nicht ausreichte. Die Beobachtung deutet darauf hin, dass bei der Oxydation neben der nachgewiesenen Ameisensäure auch etwas von ihrem Aldehyd entstanden war. Bei weiterem Eindampfen wurde die Flüssigkeit gelblich und syrupförmig und verhielt sich in ihren Reactionen gegen die Salze schwerer Metalle u. s. w. genau wie eine Glykoselösung. Allein sie zeigte keine Einwirkung auf das polarisirte Licht und war durch Hefe nicht zur Gährung zu bringen.

---

[1]) Bereits veröffentlicht in Fr. Iwig's Inauguraldissert., Würzburg 1884.

Zur Trennung des vermeintlichen Zuckers von dem in der Lösung befindlichen essigsauren Alkali wurde mit basisch essigsaurem Blei und Ammoniak gefällt. Es entstand ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat vom Schwefelblei reagirte sauer; es war also das Bleisalz einer Säure gefällt worden. Dieselbe wurde mit kohlensaurem Calcium bis zur neutralen Reaction digerirt. Beim Eindampfen wurde die vorher neutrale Lösung abermals sauer und musste noch einigemal mit Calciumcarbonat behandelt werden, bis sie neutrale Reaction behielt. In Alkohol zeigte sich das Calciumsalz unlöslich. Daher wurde die bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und dann mehrmals mit Alkohol unter schwachem Erwärmen ausgezogen. Es blieb ein syrupförmiger Körper zurück, welcher nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurde. Die Analyse führte zur Formel des erythritsauren Calciums [1]); der in Alkohol gelöste Antheil war nichts anderes als eine kleine Menge des nämlichen Salzes.

Zum Vergleich wurde Erythritsäure aus Erythrit nach der Methode von Lamparter (Ann. 134, 260) durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt und in allen Eigenschaften mit der Säure aus Mannit übereinstimmend gefunden. Sie war ebenfalls nicht zum Krystallisiren zu bringen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, reducirt Fehling'sche und Knapp'sche Lösung. Die freie Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich nur langsam schwärzt. Wenn man aber ein Salz derselben mit salpetersaurem Silber versetzt, so findet sofort eine starke Reduction unter Abscheidung von metallischem Silber statt. Auch die Säure aus Erythrit wird beim Digeriren mit kohlensauren Salzen nur langsam bleibend neutralisirt. Es lässt sich danach vermuthen, dass zuerst nur ein Theil der Verbindung als Säurehydrat, ein anderer als Lakton vorhanden ist, welch' letzterer erst bei längerem Erhitzen in wässeriger Lösung mit den Carbonaten in Salze übergeht. Bei der Analyse der Calciumsalze wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0.4178 g Kalksalz aus Mannit (exsiccatortrocken) verloren bei 100° 0.0433 g, d. i. 10.4 pCt. Wasser, und hinterliessen beim Ab-

---

[1]) Eine Säure von ähnlichen Eigenschaften hat Renard (Ann. chim. phys. [5] 17, 319) bei der Elektrolyse einer Lösung von Mannit in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Nach der Analyse ihres Calciumsalzes legt er ihr die Formel $C_6H_8O_8$ bei. Seine Vermuthung, dass die Säure der Halbaldehyd der Zuckersäure sein könne, stimmt aber mit dieser Zusammensetzung nicht überein; denn der letzteren Verbindung muss entweder die Formel $C_6H_{10}O_7$ oder (nach Analogie der Glyoxylsäure) die um H_2O reichere Formel $C_6H_{12}O_8$ zukommen.

rauchen mit Schwefelsäure 0.1567 g Calciumsulfat, d. i. 11.0 pCt. Calcium.

II. 0.3816 g desselben Salzes lieferten bei der Verbrennung 0.1759 g Wasser, d. i. 5.1 pCt. Wasserstoff, und 0.3873 g Kohlensäure, d. i. 27.7 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.4290 g lufttrockenes Kalksalz aus Erythrit nahmen bei 95° 0.0460 g ab, d. i. 10.7 pCt., und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1762 g Calciumsulfat, d. i. 12.1 pCt. Calcium.

IV. 0.3642 g desselben Salzes gaben bei der Verbrennung 0.3783 g Kohlensäure, d. i. 28.3 pCt. Kohlenstoff, und 0.1600 g Wasser, d. i. 4.9 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ca . . .	11.6	11.0	—	12.1	—
C	27.7	—	27.7	—	28.3
H	5.2	—	5.1	—	4.9
H_2O . .	10.4	10.4	—	10.7	—

Das bisher noch nicht analysirte neutrale erythritsaure Calcium hat demnach in lufttrockenem Zustande die Zusammensetzung $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$; über Schwefelsäure verliert es sein Wasser nur äusserst langsam und unvollständig, schnell bei 100°. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufblähen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wenig oder gar nicht in Alkohol.

Der oben erwähnte, in wasserhaltigem Alkohol gelöste Antheil des mit Calciumcarbonat behandelten Reactionsproductes aus Mannit lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2572 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.1182 g Calciumsulfat, d. i. 13.5 pCt. Calcium, während sich für wasserfreies, erythritsaures Salz 12.9 pCt. Calcium berechnen. Dieser Antheil war also kein Zucker, sondern bestand der Hauptsache nach ebenfalls aus erythritsaurem Kalk.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das bis jetzt noch nicht beschriebene neutrale Baryumsalz der Erythritsäure (aus Erythrit) dargestellt; man erhält es leicht durch Digeriren der Erythritsäure mit Wasser und Baryumcarbonat. Es ist nach der Formel $Ba(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt.

I. 0.6520 g lufttrockenes Baryumsalz verloren bei 100° 0.0490 g, d. i. 7.5 pCt. Wasser; für $2H_2O$ berechnen sich 8.1 pCt.; der Trocken-

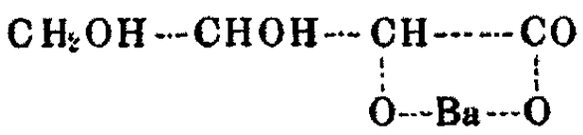
rückstand lieferte 0.3538 g Baryumsulfat, d. i. 34.5 pCt. Baryum (berechnet 33.7 pCt. Baryum) im wasserfreien Salz.

II. 0.5112 g lufttrockenes Salz gaben 0.3661 g CO_2, d. i. 22.2 pCt. C und 0.1610 g H_2O, d. i. 3.5 pCt. H; berechnet 21.7 pCt. C und 4.0 pCt. H.

Bis jetzt waren nur basische Salze der Erythritsäure bekannt, welche man leicht beim Vermischen der freien Säure oder neutraler Salze mit Basen erhält. Das basische Baryumsalz stellten wir aus der freien Säure sowohl mit wässeriger als mit alkoholischer Baryumhydroxydlösung dar; es ist in beiden Fällen ein voluminöser Niederschlag und besitzt im lufttrockenen Zustand die Zusammensetzung $BaC_4H_6O_5 + 2H_2O$. Es wird erst bei 130° wasserfrei[1]), was darauf hindeutet, dass das wasserhaltige Salz nach der Formel

$$CH_2OH\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CO_2BaOH + H_2O,$$

das wasserfreie etwa nach der Formel



zusammengesetzt ist. Die Gluconsäure und Lactonsäure bilden bekanntlich ähnliche Salze.

I. 0.0629 g Baryumsalz aus Mannit (bei 130° getrocknet) gaben 0.0545 g Baryumsulfat, d. i. 50.9 pCt. Ba.

II. 0.3686 g desselben Salzes gaben 0.2314 g CO_2, d. i. 17.1 pCt. C und 0.0785 g H_2O, d. i. 2.4 pCt. H.

III. 0.1903 g lufttrockenes Baryumsalz aus Mannit (mit alkoholischer Barytlösung bereitet) verloren bei 130° 0.0235 g, d. i. 12.3 pCt. Wasser; der Rückstand lieferte 0.1440 g $BaSO_4$, d. i. 50.8 pCt. Ba.

IV. 0.3699 g lufttrockenes Salz aus Erythrit gaben bei der Verbrennung 0.2188 g CO_2, d. i. 16.1 pCt. C, 0.0859 g H_2O, d. i. 2.6 pCt. H, und der Rückstand 0.2800 g $BaSO_4$, d. i. 44.5 pCt. Ba.

	Berechnet für $BaC_4H_6O_5$	Gefunden			Berechnet für $BaC_4H_6O_5 + 2H_2O$	Gefunden
		I.	II.	III.		IV.
Ba . . .	50.6	50.9	—	50.8	44.6	44.5
C	17.7	—	17.1	—	15.6	16.1
H	2.2	—	2.4	—	3.3	2.6
	Berechnet für $2H_2O$					
H_2O . .	11.7	—	—	12.3		

[1]) Für das bei 100° getrocknete Salz fand Lamparter die Zusammensetzung $BaC_4H_6O_5 + H_2O$.

Das basische Calciumsalz ist in lufttrockenem Zustande ebenfalls wasserhaltig. Bei 120° getrocknet ist es wasserfrei und nach der Formel $CaC_4H_6O_5$ zusammengesetzt. Es entsteht beim Vermischen des neutralen Calciumsalzes mit Kalkwasser als flockiger Niederschlag.

0.0224 g bei 120° getrocknetes Salz (aus Mannit) gaben 0.0178 g $CaSO_4$, d. i. 23.4 pCt. Ca; berechnet 23.0 pCt.

Durch Kohlensäure wird es in neutrales Salz und kohlensauren Kalk zersetzt.

Bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung und nach den in unserer früheren Mittheilung angegebenen Mengenverhältnissen entstehen also Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Erythritsäure. Die Spaltung des Mannitmoleküles findet sonach an der in der Formel

$CH_2OH\cdots CHOH\,|\,\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CH_2OH$

bezeichneten Stelle statt. Der eine Theil wird zu Oxalsäure, der andere zu Erythritsäure oxydirt. Letztere selbst aber unterliegt zum grössten Theil der weiteren Oxydation zu Weinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure etc., da die erhaltene Menge der Erythritsäure im Verhältniss zum angewandten Mannit immer eine sehr kleine war.

Ein in saurer Lösung mit der nämlichen Menge von übermangansaurem Kalium unter Zufügung von Schwefelsäure vorgenommener Oxydationsversuch ergab Kohlensäure, Ameisensäure und Erythritsäure als Oxydationsproducte.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, noch eine Bemerkung über die Zusammensetzung der Erythritsäure hier anzufügen. Bei Betrachtung der oben mitgetheilten Analysen erythritsaurer Salze und zwar nicht allein der aus Mannit, sondern auch der aus Erythrit dargestellten fällt auf, dass der gefundene Wasserstoffgehalt fast immer etwas hinter dem theoretischen zurückbleibt. Dasselbe ist aber auch bei den von Lamparter a. a. O. mitgetheilten zwei Analysen des basisch-erythritsauren Baryums (den einzigen bisher bekannt gewordenen Analysen der Erythritsäure, bezw. ihrer Salze) der Fall.

Der Mindergehalt an Wasserstoff führte uns für die Säure aus Mannit zunächst zu der um 2 Wasserstoffatome ärmeren Formel $C_4H_6O_5$, und wegen des starken Reductionsvermögens glaubten wir die Aldehydsäure $OCH\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots COOH$, d. h. also den Halbaldehyd der Weinsäure unter den Händen zu haben. Da von Analysen der syrupförmigen Säure und ihrer unkrystallinischen Salze eine sichere Entscheidung über die Zusammensetzungsdifferenz von H_2 nicht zu erwarten war, so suchten wir auf anderem Wege zum Ziele zu kommen.

Der Versuch, die vermeintliche Aldehydsäure durch Behandlung mit Silberoxyd in Weinsäure überzuführen, misslang; sie wurde dadurch vollständig oxydirt.

Dann versuchten wir, die Aldehydsäure durch Kochen mit Kalkwasser in Weinsäure und Erythritsäure zu verwandeln, analog der Umwandlung der Glyoxylsäure in Oxalsäure und Glycolsäure durch das genannte Reagens. Dabei entstand zwar ein Niederschlag, der sich aber in Essigsäure leicht und vollständig auflöste, daher kein weinsaurer Kalk sein konnte. Es war der basisch erythritsaure Kalk, dessen Analyse oben mitgetheilt ist. Kalkmilch gab kein anderes Resultat.

Erst durch letzteren Versuch wurden wir zu der Vermuthung geführt, dass unsere Säure aus Mannit mit Erythritsäure identisch sein könne, was der directe Vergleich auch bestätigte. Hierbei aber sind uns Zweifel darüber gekommen, ob denn die Erythritsäure in der That die ihr von ihren Entdeckern Lamparter und Sell Ib. 1865, 507 zugeschriebene Zusammensetzung $C_4H_8O_5$ besitzt, oder ob sie vielleicht mit der oben erwähnten Aldehydsäure $C_4H_6O_5$ identisch ist, oder doch reichliche Mengen davon enthält. Für letztere Annahme spricht ausser den Resultaten der Verbrennungen auch der Umstand, dass die Erythritsäure nicht krystallisirt. Zwar giebt Sell an, dass seine Erythritsäure theilweise krystallisirt sei; Analysen derselben hat er aber nicht veröffentlicht, sagt sogar ausdrücklich, dass die reine Säure bei der Analyse keine übereinstimmenden Zahlen geliefert habe. Endlich macht das starke Reductionsvermögen der Erythritsäure, womit man unseren Beobachtungen nach alle qualitativen sogenannten Zuckerreactionen (Gährung selbstverständlich ausgenommen) hervorbringen kann, wahrscheinlich, dass sie eine Aldehydsäure ist, oder solche doch enthält. Wenigstens sollen den neueren Angaben zufolge Gluconsäure und Lactonsäure, welche man unter Zugrundelegung der bisherigen Formel als die nächsten Verwandten der Erythritsäure betrachten muss, ein solches Reductionsvermögen nicht besitzen [1]).

Würzburg, Februar 1886.

---

[1]) Vergl. Kiliani, diese Berichte XIV, 2529.

106. P. Latschinoff: Ueber Cholansäure und Biliansäure.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Cholansäure.

Die aus Choleïnsäure dargestellte rohe Cholansäure[1]) wird zur Reinigung in Diäthyl (resp. -methyl) cholansäure verwandelt (siehe unten), und dieselbe durch Kochen mit Aetzbaryt verseift. Die auf diese Weise gereinigte Cholansäure gab mir bei drei Analysen als Mittel: 66.13 pCt. Kohlenstoff und 8.53 pCt. Wasserstoff. Diese Zahlen stimmen mit den von mir früher[2]) erhaltenen, nämlich: 66.10 pCt. Kohlenstoff und 8.43 pCt. Wasserstoff im Mittel, und mit der von Cleve[3]) vorgeschlagenen Formel: $C_{24}H_{36}O_7$, welche verlangt: 66.07 pCt. Kohlenstoff und 8.25 pCt. Wasserstoff, vollkommen überein. Dennoch kann sie nicht angenommen werden, da die aus der Choleïnsäure, $C_{25}H_{42}O_4$, und der Dehydrocholeïnsäure, $C_{25}H_{38}O_4$, hervorgehende Cholansäure, C_{25}, enthalten muss; in solchem Falle ist aber nur eine Formel, welche 66.01 pCt. Kohlenstoff und 8.37 pCt. Wasserstoff enthält, nämlich: $C_{25}H_{38}O_7 + {}^1/_4 H_2O$, wobei die Annahme eines Viertelmoleküls Wasser ebenso nothwendig und begründet erscheint, wie in analoger Weise für die Cholsäure.

Die Eigenschaften der Cholansäure sind bereits aus den vorhergehenden Abhandlungen bekannt; an dieser Stelle will ich nur die Löslichkeitsverhältnisse der Cholansäure in absolutem Alkohol (98.5 pCt.) bei 18° C. anführen. Gewicht der Lösung = 18.433 g; darin enthaltene Säure = 0.251 g; demnach lösen 100 Theile Alkohol 1.37 Theile Säure auf, oder es braucht 1 Theil Säure 73 Theile Alkohol zur Auflösung. Nach Tappeiner soll sich 1 Theil Säure in 31 Theilen Alkohol lösen. Bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt die Säure aus gesättigter, alkoholischer Lösung in grossen, länglichen Tafeln oder flachen Prismen. Dargestellt und analysirt wurden die Baryumsalze und die Aether der Cholansäure.

Neutrales Salz.

Dasselbe wurde durch vorsichtiges Zusetzen von Alkohol zur wässrigen Lösung erhalten; nach einiger Zeit bildeten sich grosse, tafelförmige Krystalle; 0.3856 g des zerriebenen Salzes verloren während des Stehens im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck 0.0528 g Wasser, oder 13.69 pCt.; beim Erwärmen bis auf 135° C. weitere 0.0033 g Wasser, im Ganzen 0.0594 g oder 14.55 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3039.
[2]) Diese Berichte XIII, 1052.
[3]) Bull. Soc. Chim. 35, 432.

Das Salz war auch durch Kochen der wässrigen Lösung erhalten; die ausgeschiedenen Krystalle bildeten durchsichtige Tafeln.

Durch freiwilliges Verdunsten der wässrigen Lösung des Salzes krystallisirt es in grossen, kreisartig an einander gelagerten Blättchen aus. Der Krystallwassergehalt bei diesen Salzen von verschiedener Darstellung ändert sich nicht.

	Berechnet für die Formeln	
	$C_{25}H_{35}Ba_3O_7$	$C_{25}H_{36}Ba_3O_7 + {}^1/_4H_2O$
Ba	31.49	31.29 pCt.
$6H_2O$	14.20	14.12 »

Gefunden im Mittel aus 6 übereinstimmenden Analysen

Ba 31.29 pCt. H_2O 14.31 pCt.

Meine früheren Bestimmungen[1]) ergaben im Durchschnitt 31.03 pCt. Baryum und 14.48 pCt. Wasser. Vier unter einander übereinstimmende Löslichkeitsbestimmungen für obiges Salz in Wasser ergaben: 100 Theile Wasser lösen bei 18° 4.12 Theile wasserhaltiges Salz, oder 1 Theil Salz erfordert 24.25 Theile Wasser zur Auflösung.

Das optische Drehungsvermögen bei derselben Temperatur wurde gefunden: $+ \alpha_D = 5.5°$ bei einer Länge der Flüssigkeitssäule von 300 mm, ferner beim Procentgehalt = 3.6384 und 1.017 spec. Gew. Hieraus ergiebt sich: $[\alpha_D] = + 49.37°$.

Saure Baryumsalze.

Zur Darstellung des sauren Salzes wird die alkoholische Lösung der Cholansäure nur bis zu einem Drittel mit Aetzbaryt neutralisirt. Der hierbei entstehende voluminöse, gallertartige, mit heissem Alkohol ausgewaschene Niederschlag enthält 16—18 pCt. Baryum und stellt demnach ein Gemenge des einfachsauren mit dem zweifachsauren Salze dar Ein ähnlicher Niederschlag bildet sich, wie Tappeiner zuerst gezeigt hat, beim Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung des neutralen Salzes. Kocht man diesen Niederschlag mit Alkohol aus, so geht die Cholansäure, nach Angabe Cleve's[2]), in Lösung. In der That scheiden sich aus den abgedampften alkoholischen Auszügen tafelförmige 2—3 pCt. Baryum enthaltende Krystalle aus. Kocht man denselben Niederschlag mit Wasser aus, so beobachtet man die Bildung des neutralen Salzes und auch beider sauren Salze. Das zweifachsaure Salz scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Auszüge in der Form undeutlich krystallinischer Häutchen ab, während das einfachsaure Salz aus den verdampften Filtraten des vorhergehenden

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

in deutlichen Prismen oder Täfelchen krystallisirt. In den Mutterlaugen bleibt das neutrale Salz und kann daraus durch Alkohol ausgeschieden werden.

Das zweifachsaure Salz liefert bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{37}BaO_7$	$C_{25}H_{37}BaO_7 + {}^1{}_4H_2O$	Gefunden		
Ba	13.24	13.15	13.84	12.04	14.88 pCt.
$2H_2O$	6.50	6.27	5.63	4.89	6.07 »

Ein vollständig reines Salz lässt sich demzufolge nicht gewinnen.

Das einfachsaure Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{36}BaO_7$	$C_{25}H_{36}BaO_7 + {}^1{}_4H_2O$	Gefunden	
Ba	23.42	23.24	23.59	23.51 pCt.
$+ 2H_2O$	5.80	5.75	6.61	6.57 »

Dieses Salz wurde auch auf andere Weise dargestellt; man setzt nämlich soviel Barytlösung zur alkoholischen Cholansäure, dass nur zwei Drittel derselben neutralisirt werden. Der undeutlich krystallinische Niederschlag enthielt 22.64 pCt. Baryum, wurde aber durch Auswaschen mit Wasser in das neutrale und das zweifachsaure Salz mit 15.85 pCt. Baryumgehalt zersetzt; ersteres ist in den Waschwässern enthalten, während letzteres auf dem Filter bleibt. Um die Zersetzung des zweifachsauren Salzes zu verhüten, muss für einen Ueberschuss des neutralen Salzes gesorgt werden, so dass ungefähr auf ein Theil sauren Salzes zwei Theile des neutralen kommen. Sättigt man in einer Lösung $^8/_9$ der Cholansäure mit Aetzbaryt und verdünnt mit heissem Wasser, so bilden sich wirklich nur tafelförmige Krystalle mit einem Baryumgehalt von 22.65 pCt.; dampft man die Filtrate davon ein, so erhält man wiederum Krystalle mit 24.06 pCt. Baryumgehalt. Somit kann die dreibasische Natur der Cholansäure als erwiesen betrachtet werden, eine Annahme, mit welcher überdies die Existenz folgender drei Aether jener Säure übereinstimmt.

Aether der Cholansäure.

Beim Erhitzen von cholansaurem Blei mit Jodäthyl und Alkohol im Wasserbade in Röhren entsteht hauptsächlich Diäthylcholansäure, doch entstehen nebenbei auch in geringen Mengen Monoäthylcholansäure und der neutrale Aether. Letzterer wird von den Säuren durch Behandlung mit Sodalösung, die Säuren aber vermittels ihrer Bleisalze von einander getrennt; das monoäthylcholansaure Blei ist in Alkohol schwer, das diäthylcholansaure dagegen leicht löslich.

Die Diäthylcholansäure ist von mir mit allen ihren Eigenschaften unter dem Namen »Tetraäthylcholansäure« beschrieben und

analysirt worden[1]). Das Mittel aus zwei damals ausgeführten Analysen ergab: 68.42 pCt. Kohlenstoff und 8.97 pCt. Wasserstoff. Neuerdings dargestellte Säure gab, mit chromsaurem Blei verbrannt, folgende Zahlenresultate:

0.159 g Diäthylcholansäure vom Schmelzpunkt 130—131° C. gaben 0.1324 g Wasser und 0.4003 g Kohlensäure.

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{36}(C_2H_5)_2O_7$	$C_{25}H_{36}(C_2H_5)_2O_7 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden
C	68.77	68.17	68.62 pCt.
H	9.09	9.11	9.24 »

Ganz auf dieselbe Weise wurde die analoge Dimethylcholansäure dargestellt; sie krystallisirt aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 174—176°.

1) 0.2075 g bei 130° getrockneter Säure gaben 0.1677 g Wasser und 0.5088 g Kohlensäure.

2) 0.239 g gaben 0.1927 g Wasser und 0.5862 g Kohlensäure.

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{36}(CH_3)_2O_7$	$C_{25}H_{36}(CH_3)_2O_7 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	67.78	67.15	66.89	66.90 pCt.
H	8.78	8.80	8.96	8.95 »

Mit Ausnahme des Ammoniumsalzes sind die Alkalisalze beider Säuren leicht löslich, alle übrigen sind in Wasser unlöslich, alle aber in Alkohol löslich. Die durch doppelte Umsetzung erhaltenen Baryum- und Bleisalze enthielten zu wenig Metall, nämlich 9 pCt. Baryum und 13 pCt. Blei, offenbar, weil sich während der Fällung den Salzen auch freie Säure beimischt, wie auch beim Zusatz von Kochsalz zur Lösung des Natronsalzes. Desshalb muss bei der Darstellung der genannten Salze zur alkoholischen Lösung Barytlösung resp. Bleiessig in geringem Ueberschusse zugesetzt werden, dann scheidet sich beim Abdampfen oder nach Wasserzusatz ein voluminöser, krystallinischer, aus sehr zarten Nädelchen bestehender Niederschlag aus. Die Analyse ergab Folgendes:

	Ber. für die Formel $C_{25}H_{35}(C_2H_5)_2BaO_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Gefunden IV.	Ber. für die Formel $C_{25}H_{35}(C_2H_5)_2PbO_7$
Ba	11.94	12.01	10.81	11.68	—	— pCt.
$2H_2O$	5.90	—	4.27	4.09	—	— »
Pb	—	—	—	—	16.83	17.00 »

Der neutrale Aether wird bei oben beschriebener Operation nur in minimalen Mengen erhalten. Zu seiner Darstellung ersetzt man das Bleisalz durch das Silbersalz. Es ist interessant, dass dann die Reaction mit den Jodanhydriden der Alkohole nicht nur viel leichter

[1]) loc. cit.

von statten geht, sondern auch in einer ganz anderen Richtung verläuft, wie folgende Versuche zeigen: 1 g Cholansäure wurde in das Silbersalz verwandelt und dieses im zugeschmolzenen Rohr mit Jodmethyl und Methylalkohol im Wasserbade erwärmt; die Reaction beginnt schon bei schwachem Erwärmen und ist sehr schnell beendet. Gewonnen wurden 0.75 g des neutralen Aethers und 0.28 g Dimethylcholansäure.

1 g Cholansäure — in das Bleisalz übergeführt — wurde genau derselben Operation unterworfen; die Reaction bedurfte mehrstündiger Erwärmung auf dem Wasserbade, ehe sie beendet war, und ergab 0.96 g Dimethylcholansäure und 0.1 g neutralen Aether.

1.85 g Cholansäure, in Form von Silbersalz, ebenso mit Jodäthyl und Aethylalkohol behandelt, gaben 1.45 g neutralen Aether und 0.49 g Diäthylcholansäure.

6.7 g Säure in Form von Bleisalz — wie eben angegeben behandelt — ergaben 5.52 g Diäthylcholansäure, 1 g Monoäthylcholansäure und 0.38 g neutralen Aether.

Der neutrale Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, zarten Nadeln und schmilzt bei 75—76° C. Der neutrale Methyläther krystallisirt ebenso und schmilzt bei 121° C.

1) 0.1683 g Aethyläther gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0.1528 g Wasser und 0.4294 g Kohlensäure.

2) 0.2062 g Methyläther gaben 0.1708 g Wasser und 0.5133 g Kohlensäure.

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{35}(C_2H_5)_3O_7$	$C_{25}H_{35}(C_2H_5)_3O_7 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden
C	69.66	69.08	69.58 pCt.
H	9.36	9.38	10.04 »

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{35}(CH_3)_3O_7$	$C_{25}H_{35}(CH_3)_3O_7 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden
C	68.29	67.68	67.90 pCt.
H	8.94	8.96	9.19 »

Eine Eigenthümlichkeit des neutralen Aethers besteht darin, dass er sich selbst nach anhaltendem Kochen mit Aetzbaryt- oder Sodalösung nicht vollständig verseifen lässt, sondern hierbei die Monoäthyl (resp. -methyl) cholansäure bildet. — Dies ist um so merkwürdiger, als die Diäthylcholansäure sich unter gleichen Umständen leicht zu Cholansäure verseifen lässt. Nur durch anhaltendes Erhitzen mit starker Kalilauge oder kurze Einwirkung von starker Schwefelsäure gelingt es, den neutralen Aether vollständig zu verseifen und Cholansäure zu bilden.

Monoäthyl-(methyl)-cholansäure wird, wie angegeben, beim Kochen des neutralen Aethers mit schwacher Sodalösung oder zu-

gleich mit der Diäthylcholansäure gewonnen. Sie löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus auf Wasserzusatz in so feinen Nädelchen aus, dass die ganze Lösung dadurch wie eine Gallerte erstarrt. In Aether ist sie schwerer löslich und schwerer als die Diäthyl-(methyl)-cholansäure. Die Alkalisalze, das Baryum- und Calciumsalz sind äusserst leicht in Wasser (Unterschied von der Diäthylcholansäure) und Alkohol löslich (Unterschied von der Cholansäure). Nach dem Verdampfen der Lösung erstarren die Salze lackartig. Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol (Unterschied von der Diäthylcholansäure) und kann krystallisiren. Methyl- und Aethylcholansäure sind einander sehr ähnlich, erstere schmilzt bei 206—207°, letztere bei 188—190°.

1) 0.2002 g bei 135° getrockneter Aethylcholansäure ergaben nach der Verbrennung: 0.1634 g H_2O und 0.4948 g CO_2.

2) 0.1857 g Methylcholansäure gaben 0.1479 g H_2O und 0.4542g CO_2.

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{37}(C_2H_5)O_7$	$C_{25}H_{37}(C_2H_5)O_7 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden
C	67.78	67.15	67.38 pCt.
H	8.79	8.81	9.06 »

Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{37}(CH_3)O_7$	$C_{25}H_{37}(CH_3)O_7 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden
67.24	66.59	66.67 pCt.
8.62	8.64	8.84 »

Baryum- und Bleisalze gaben bei der Analyse:

	Berechnet $C_{25}H_{35}(C_2H_5)BaO_7$	Gefunden I.	II.	III.
Ba	22.35	22.41	22.30	22.74 pCt.
Pb	—	—	—	— »

	Berechnet $C_{25}H_{35}(C_2H_5)PbO_7$	Gefunden	Berechnet $C_{25}H_{35}(CH_3)BaO_7$	Gefunden
Ba	—	—	22.87	23.07 pCt.
Pb	30.31	29.98	—	— »

Auf Grund obiger analytischer Daten erscheint die Formel $C_{25}H_{38}O_7 + {}^1/_4H_2O$ für die Cholansäure als die wahrscheinlichste, und dann geschieht die Oxydation der Choleïnsäure in zwei Phasen: 1. die Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4$ verliert 4 Atome Wasserstoff indem sie in die Dehydrocholeïnsäure $C_{25}H_{38}O_4$ [1]) übergeht, und 2. letztere verwandelt sich durch Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff in Cholansäure. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht sowohl die bedeutende

[1]) Diese Berichte XVIII, 3039.

Ausbeute an Cholansäure, als auch der Umstand, dass dabei die niedrigsten Oxydationsproducte: wie Essigsäure, Kohlensäure u. a. nicht entstehen.

Biliansäure.

Die bei der Oxydation von Cholsäure entstehende rohe Biliansäure wurde in schwachem Alkohol aufgelöst und soviel Barytwasser zugesetzt, als nöthig ist, um $^2/_3$ der Säure zu neutralisiren. Beim Umrühren scheidet sich dann das in Wasser und Alkohol schwer lösliche saure Salz in charakteristischen, hexagonalen Täfelchen aus. Dieses Salz wird genau so, wie es bei der Cholansäure angegeben wurde, in Diäthylbiliansäure übergeführt, welche umkrystallisirt und mit Aetzbaryt verseift wird. Die aus dem Baryumsalze abgeschiedene Biliansäure stellt nach dem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol blendend weisse, diamantglänzende Krystalle dar, dem Aussehen und den Eigenschaften nach übereinstimmend mit Cleve's[1]) Beschreibung, mit Ausnahme eines Umstandes: ich konnte dieselben nämlich auf keine Weise mit 7 pCt. Krystallwassergehalt erhalten, vielmehr krystallisirte die Biliansäure bei mir sowohl aus Alkohol, als auch aus Essigsäure stets wasserfrei aus.

1) 0.2252 g Biliansäure verloren bei 130° C. 0.0028 g Wasser (wasserfrei?) und 0.221 g des getrockneten Salzes gaben verbrannt 0.1581 g Wasser und 0.5202 g Kohlensäure.

2) 0.1852 g Säure anderer Darstellung verloren bei 130° 0.0014 g Wasser (wasserfrei?) und 0.183 g trocken gaben 0.1306 g Wasser und 0.4286 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{25}H_{36}O_8 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	Cleve (Mittel)
C	64.03	64.16	63.88	63.42 pCt.
H	7.73	7.94	7.92	7.61 »

Das neutrale Baryumsalz stimmt mit der Beschreibung Cleve's überein.

3) 0.241 g Biliansäure brauchten 6 ccm Barytlösung (titrirt) zur Sättigung, entsprechend 0.1076 g Baryumgehalt.

4) Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung scheiden sich nieren- und kugelförmige, aus seideglänzenden Täfelchen bestehende Aggregate aus. 0.2682 g solchen Salzes verloren bei 130° C. 0.0466 g Wasser und trocken gaben 0.2186 g davon 0.0965 g Baryumcarbonat.

5) Dasselbe Salz krystallisirte ein anderes Mal in Form getrennter dicker Tafeln oder Prismen. 0.267 g verloren bei 130° C. 0.0466 g Wasser und trocken gaben 0.2302 g 0.1021 g Baryumcarbonat.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 35, 373—379.

6) Die wässerige Salzlösung wurde mit Alkohol gefällt; der Niederschlag war undeutlich krystallinisch. 0.341 g verloren bei 130° C. 0.0472 g Wasser und 0.2937 g trocken gaben 0.1287 g Baryumcarbonat.

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{33}Ba_3O_8$	$C_{25}H_{33}Ba_3O_8 + {}^1/_4H_2O$
Ba	30.83	30.67 pCt.
$6H_2O$	13.94	13.88 »
$8H_2O$	17.76	17.69 »

	Gefunden III.	IV.	V.	VI.	Cleve (Mittel)
Ba	31.00	30.69	30.84	30.47	30.23 pCt.
$6H_2O$	—	—	13.80	13.86	— »
$8H_2O$	—	17.38	—	—	17.17 »

Das einfach saure Baryumsalz wird, wie oben angegeben, erhalten; schwer in Wasser, noch schwerer in Alkohol löslich, krystallisirt es in hexagonalen Täfelchen. Es wurden Salze verschiedener Darstellungen analysirt:

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{34}BaO_8$	$C_{25}H_{34}BaO_8 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden			
Ba	22.87	22.70	22.61	22.78	22.83	22.73 pCt.
$2H_2O$	5.67	5.51	5.51	4.51	6.96	6.67 »

Dieses Salz ist für die Biliansäure sehr charakteristisch und weit beständiger als das entsprechende cholansaure Salz; so zersetzt es sich nicht während des Verdampfens seiner Lösung oder durch Einwirkung von Alkohol. Doch scheint es bei sehr lange anhaltendem Auskochen mit Wasser eine Zersetzung zu erleiden, da sich nach dem Erkalten der Auszüge Häutchen ausscheiden, deren Baryumgehalt 12.53 pCt. war, was gut mit der Rechnung für das zweifach-saure Salz $C_{25}H_{35}BaO_8$ oder 12.88 pCt. Ba stimmt.

Diäthylbiliansäure wird bei der Reindarstellung von Biliansäure, wie oben angegeben, gewonnen; Ausbeute wie bei der Cholansäure. Krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, bei 192—193° C. schmelzenden Nadeln. In Aether ist sie schwerer löslich, als die entsprechende Diäthylcholansäure, daher kann man durch vorsichtiges Auswaschen mit Aether daraus die leicht löslichen Beimengungen entfernen. Ihre Salze sind denen der Diäthylcholansäure sehr ähnlich; ihre Lösung in Natronlauge wird durch Kochsalz oder kohlensaures Ammoniak gefällt, wenngleich in geringerem Maasse als die eben genannte Säure.

0.2217 g bei 135° C. getrockneter Säure gaben 0.1741 g H_2O und 0.5419 g CO_2.

	Berechnet für die Formeln $C_{23}H_{34}(C_2H_5)_2O_8$	$C_{25}H_{34}(C_2H_5)_2O_8 + {}^1/_4H_2O$	Gefunden
C	66.92	66.32	66.67 pCt.
H	8.46	8.48	8.72 »

0.4013 g Säure brauchten zur Sättigung 2.9 ccm titrirter Barytlösung, entsprechend —0.0556 Ba.

Säure in Soda gelöst, mit Bleizucker gefällt, Niederschlag in Alkohol gelöst und abermals mit Wasser ausgeschieden; undeutliche Krystalle. 0.48 g bei 105° C. getrocknet gaben 0.114 g $PbSO_4$.

	Berechnet für die Formeln $C_{25}H_{33}(C_2H_5)_2BaO_8$	$C_{25}H_{33}(C_2H_5)_2PbO_8$	Gefunden
Ba	11.66	—	12.16 — pCt.
Pb	—	16.62	— 16.23 »

Der neutrale Aether der Biliansäure entsteht in geringen Mengen zusammen mit Diäthylbiliansäure in oben beschriebener Reaction; er bildet sich aber leicht und in grossen Mengen, ähnlich wie wir bei der Cholansäure gesehen, wenn statt des Bleisalzes das Silbersalz genommen wird. Auf diese Weise wurde der neutrale Methyläther dargestellt; aus Alkohol krystallisirt bildet er diamantglänzende, bei 126—127° C. schmelzende Täfelchen oder dicke Säulen von demselben Schmelzpunkt. Mit Soda- oder Barytlösung gekocht, geht er — zum Unterschied vom cholansauren Aether — leicht in Biliansäure über.

0.2202 g bei 100° getrockneten Aethers gaben 0.171 g H_2O und 0.5356 g CO_2.

	Ber. für $C_{25}H_{33}(CH_3)_3O_8$	Gefunden
C	66.40	66.35 pCt.
H	8.30	8.62 »

Zum Schluss sei bemerkt, dass die Formel $C_{25}H_{36}O_8 + {}^1/_4H_2O$ für die Biliansäure wohl die richtige ist; in diesem Falle geht die Bildung der Biliansäure aus der Cholsäure ganz analog der Bildung von Cholansäure aus Choleïnsäure vor sich. In der ersten Phase der Oxydation verliert die Cholsäure, $C_{25}H_{40}O_5$, vier Atome Wasserstoff und geht in die Dehydrocholsäure, $C_{25}H_{36}O_5$ (Hammarsten), über, in der zweiten Phase aber nimmt letztere drei Atome Sauerstoff auf, um Biliansäure zu bilden: $C_{25}H_{36}O_8$. Und wirklich ist der Verlauf beider Reactionen ganz analog.

St. Petersburg, im December 1885.

Forstwissenschaftliches Institut.

107. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline (IV).

[Aus dem unorganischen Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Kenntniss des Dihydrooxytoluchinoxalins.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte brachte Hr. Plöchl eine Abhandlung über die Reductionsproducte der Orthonitroglycine[1]), in welcher unter Anderem eine durch Reduction des Orthonitrotoluglycins entstandene Substanz beschrieben wird. Dieselbe müsste ihrer Entstehung nach mit dem von mir dargestellten Dihydrooxytoluchinoxalin[2]), welches sich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Chloressigester auf 3 Molekülen Toluylendiamin bildet, identisch sein, unterscheidet sich aber in einem Punkte wesentlich von demselben.

Während nämlich mein Präparat schon bei niederer Temperatur schmilzt, geht die von Hrn. Plöchl dargestellte Verbindung erst bei ca. 265° in den flüssigen Zustand über.

Ich habe mich seither nicht mehr mit dem in Rede stehenden Körper beschäftigt, habe aber nun, veranlasst durch die erwähnten widersprechenden Angaben, das Dihydrooxytoluchinoxalin nach der schon früher angewendeten Methode von Neuem dargestellt und kann die damals gemachten Angaben über die Eigenschaften desselben im Wesentlichen bestätigen.

Der Schmelzpunkt der frisch dargestellten Substanz scheint noch niedriger zu liegen, als ich früher angab, nämlich bei ca. 95°; doch lässt die leichte Veränderlichkeit des Körpers eine bestimmte Schmelzpunktangabe kaum zu; man kann nur allgemein sagen, dass er, frisch dargestellt und 2 — 3 Tage lang unter dem Exsiccator getrocknet[3]), zwischen 90 und 120° schmilzt.

Bezüglich der Ursache der Schmelzpunktänderung des Dihydrooxytoluchinoxalins habe ich neuerdings einige Beobachtungen gemacht, welche ich kurz mittheilen will. Der dihydrirte Körper geht beim längeren Liegen an der Luft, offenbar durch Oxydation, in eine bei 264° schmelzende Substanz über, welche die Zusammensetzung eines Oxytoluchinoxalins hat.

Man kann diesen allmählichen Uebergang leicht an dem mit der Zeit stetig steigenden Schmelzpunkte erkennen. So zeigte z. B. ein frisch dargestelltes Präparat von Dihydrooxytoluchinoxalin, welches 2 Tage unter dem Exsiccator gelegen hatte, den Schmelzp. 95°.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 6.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2870.
[3]) Die Substanz ist dann frei von Krystallwasser.

Nachdem der Körper 8 Tage lang über Schwefelsäure und noch kurze Zeit an der Luft gelegen hatte, war der Schmelzpunkt auf 160° gestiegen; nach weiterem zweitägigen Verweilen an der Luft stieg der Verflüssigungspunkt auf eine über 200° liegende Temperatur.

Als die Substanz in diesem Stadium mit wenig heissem Wasser behandelt wurde, ging nur ein Theil in Lösung; der Rückstand schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 264° und veränderte diesen Schmelzpunkt bei weiterer Krystallisation nicht.

Das so erhaltene Umwandlungsproduct des Dihydrooxytoluchinoxalins hat, wie schon erwähnt, die Zusammensetzung eines Oxytoluchinoxalins:

	Ber. für $C_9H_8N_2O$	Gefunden I.	II.
C	67.5	67.51	67.0 pCt.
H	5.00	5.16	4.92 »

Nach seiner Entstehung durch Oxydation des Dihydrooxytoluchinoxalins ist auch nicht daran zu zweifeln, dass ihm eine der beiden nachstehenden Constitutionsformeln zukommt:



Der Körper ist schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in Mineralsäuren ist gelb gefärbt und an der Luft beständig; das Natronsalz ist farblos und leicht löslich in überschüssiger Lauge.

Ausser auf dem angeführten Wege entsteht die Substanz auch, wenn man das Natriumsalz des Dihydrooxytoluchinoxalins einige Zeit lang auf 100—110° erhitzt. Die Reaction verläuft dann anscheinend ganz glatt nach der Gleichung:

$$C_9H_9N_2ONa,\ 2H_2O = C_9H_7N_2ONa + 2H_2O + H_2,$$

d. h. es entweichen ausser den beiden Molekülen Krystallwasser des Natronsalzes noch 2 Wasserstoffatome. Die analytischen Resultate stimmen ziemlich gut zu dieser Auffassung. So betrug der Gewichtsverlust des im Exsiccator getrockneten Natriumsalzes nach dem Erhitzen auf 100° in zwei Versuchen 17.3 und 17.9 pCt.; für den Verlust von $2H_2O + H_2$ berechnen sich 17.27 pCt., während die blosse Abgabe zweier Moleküle Krystallwasser einen Gewichtsverlust von 16.36 pCt. bedingen würde. Ob die beiden Wasserstoffatome als solche oder, durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, in Form von Wasser austreten, habe ich bisher nicht festgestellt.

Auch dann entsteht das Oxytoluchinoxalin vom Schmelzpunkt 264°, wenn man durch eine wässerige Lösung des Natriumsalzes des hydrirten Körpers längere Zeit Luft leitet und das ausfallende Product durch Umkrystallisiren reinigt.

Wenn man sich vergegenwärtigt, dass der Schmelzpunkt des bisher bekannten Oxytoluchinoxalins [1]), welches mit dem hier beschriebenen die grösste Aehnlichkeit besitzt, bei 241° liegen soll, kommt man leicht zu der Vermuthung, dieser Schmelzpunkt sei durch eine anhafterde Verunreinigung heruntergedrückt. Es ist mir jedoch bisher nicht gelungen, den Schmelzpunkt 241° durch Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol und Wasser zu erhöhen; auch nach viermaliger Krystallisation blieb er unverändert. Die beiden Oxytoluchinoxaline, welche aus der Oxycarbonsäure des Toluchinoxalins und aus dem Dihydrooxytoluchinoxalin entstehen, scheinen demnach nicht identisch zu sein.

Meine frühere Beobachtung, dass durch Sublimation des Dihydrooxytoluchinoxalins oder des nicht weiter gereinigten Oxydationsproductes desselben das bei 241° schmelzende Oxytoluchinoxalin entsteht; weist darauf hin, dass der höher schmelzende Körper durch den Einfluss der Wärme in den niedriger schmelzenden übergeht. Der Versuch bedarf jedoch einer eingehenden Wiederholung, um festzustellen, ob die Erniedrigung des Schmelzpunktes nicht durch Nebenproducte der Sublimation herbeigeführt ist. Einige vorläufige Versuche haben ergeben, dass das reine, bei 264° schmelzende Oxytoluchinoxalin seinen Schmelzpunkt bei der Sublimation nicht wesentlich ändert.

Das von Hrn. Plöchl beschriebene Dihydrooxytoluchinoxalin vom Schmelzpunkt 265° dürfte nach dem Angeführten wohl keine einheitliche Substanz sein.

Methyltoluchinoxalin, $C_7H_6\begin{cases}N=CH\\ \vdots\\ N=C-CH_3\end{cases}$.

Der glatte Verlauf der Reaction zwischen Chloressigester und *m-p*-Toluylendiamin liess erwarten, dass auch *α*-Chlorketone auf das Diamin unter Chinoxalinbildung einwirken würden. Diese Erwartung hat sich beim Monochloraceton bestätigt. Die Reaction desselben mit dem Toluylendiamin verläuft wesentlich nach folgender Gleichung:

$$3\,C_7H_6\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases} + 2\begin{matrix}CH_2Cl\\ \vdots\\ CO\\ \vdots\\ CH_3\end{matrix} = 2\,C_7H_6\begin{cases}N=CH\\ \vdots\\ N=C-CH_3\end{cases} + C_7H_6\begin{cases}NH_3Cl\\ NH_3Cl\end{cases} + H_4 + 2H_2O.$$

Ausserdem werden aber auch anscheinend geringe Mengen einer wasserstoffreicheren Base gebildet.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1228.

Bei der Ausführung der Reaction lässt man das Chloraceton (2 Moleküle) langsam zu der circa 60° warmen, wässerigen Lösung des Diamins (3 Moleküle) zutropfen und sorgt durch häufiges Schütteln der Flüssigkeit für eine innige Mischung der Componenten. Die Reaction ist vollendet, wenn der Geruch des Chloracetons nahezu verschwunden ist.

Zur Trennung der gebildeten Chinoxalinbase von unverändertem Toluylendiamin bedient man sich der Oxalsäure. Schüttelt man die auf gewöhnliche Weise gewonnene ätherische Lösung des Basengemenges mit einer wässerigen Oxalsäurelösung, so wird alsbald oxalsaures Toluylendiamin in der wässerigen Schicht in Form eines schwer löslichen Niederschlages abgeschieden, während das Oxalat der Chinoxalinbase in der ätherischen Lösung bleibt.

Die Aetherlösung wird abgehoben, durch Schütteln mit Kalilauge von Oxalsäure befreit, über Aetzkali getrocknet und sodann der Destillation unterworfen. Bei 265—270° geht die neue Base in nahezu reinem Zustande über, während geringe Mengen eines Oeles im Rückstande bleiben.

Zur vollständigen Reinigung erwärmt man den Körper mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumnitrit, wodurch geringe Mengen einer Beimengung (wahrscheinlich secundäre Basen) in Form von Flocken abgeschieden werden. Aus der abfiltrirten Lösung lässt sich die Base dann leicht in ganz reinem Zustande isoliren.

Sie bildet weisse Krystalle, welche beim längeren Liegen an der Luft eine rothe Farbe annehmen, von chinoxalinähnlichem Geruch und brennendem Geschmack.

Der Siedepunkt liegt bei 267—269° (uncorr.), der Schmelzpunkt bei 54°.

In kaltem Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. ist sie in jedem Verhältnisse löslich; beim Erwärmen der wässerigen Lösung wird sie zum grossen Theile abgeschieden. Sie zeigt also ganz das Verhalten des Chinoxalins. Auch in ihren Reactionen gleicht sie dieser Base vollkommen, so erhält man durch Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung einen weissen Niederschlag, während Brom in Chloroformlösung ein schön krystallisirtes Perbromid erzeugt. [1])

Die Vermuthung, dass ein Homologes des Chinoxalins vorliegt, wird durch die Analyse bestätigt.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$	Gefunden
C	75.95	75.42 pCt.
H	6.33	6.9 »
N	17.72	17.5 »

[1]) Chinoxalin und Toluchinoxalin geben ebenfalls Perbromide von der Formel $C_8H_6N_2Br_2$ und $C_9H_8N_2Br_2$.

Zwar ist die für den Wasserstoff gefundene Zahl etwas hoch, doch macht das Verhalten der Base gegen Essigsäureanhydrid und salpetrige Säure, von welchen Reagentien sie auch beim Kochen nicht angegriffen wird, es unzweifelhaft, dass eine tertiäre Base vorliegt.

Bringt man Chloraceton (2 Mol.) und Toluylendiamin (3 Mol.) ohne Lösungsmittel zusammen, so wird die Ausbeute an Chinoxalinbase durch Bildung theerartiger Producte wesentlich verschlechtert. Man erhält in diesem Falle neben dem festen Dimethylchinoxalin noch kleine Mengen einer flüssigen, bei 278—282° (uncorr.) siedenden Base, welche bei der Analyse Zahlen gab, die annähernd für ein hydrirtes Chinoxalinderivat stimmen. Leider liess die geringe Menge des Materials eine genauere Untersuchung nicht zu.

Von den Salzen des Dimethylchinoxalins wurde das Chlorplatinat untersucht; dasselbe bildet gelbe Nädelchen von der Zusammensetzung $2C_{10}H_{10}N_2 . H_2PtCl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.81	26.40 pCt.

Die hier angeführte Reaction erinnert an die Chinaldinbildung durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilin bei Gegenwart von Salzsäure [1]). In beiden Fällen entstehen statt der zu erwartenden dihydrirten Basen, welche anscheinend wenig beständig sind, wesentlich die um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindungen, welche den normalen Chinolin- resp. Chinoxalinring enthalten.

Die Untersuchung des Dimethylchinoxalins stammt theilweise noch aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.

Isatylentoluchinoxalin, $C_{15}H_{11}N_3$.

Isatin und Toluylendiamin wirken leicht auf einander ein, wenn man gleiche Moleküle der beiden Substanzen in einem Kölbchen einige Zeit über freier Flamme erhitzt.

Man erhält alsdann eine braungefärbte Schmelze, aus der sich das eine Reactionsproduct durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, erhalten lässt.

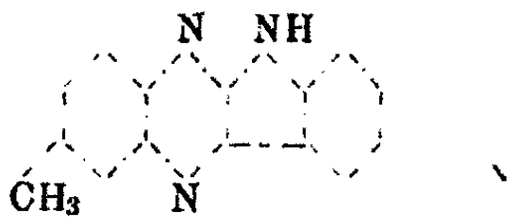
Das Isatylentoluchinoxalin bildet ein voluminöses Haufwerk gelber Nädelchen. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Concentrirte Säuren nehmen es mit braunrother Farbe auf, lassen es aber beim

[1]) Döbner und v. Miller, diese Berichte XVI, 1664.

Zusatz von Wasser wieder fallen. Ferner ist es schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Aether und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt über 290°. Nach den Ergebnissen der Analyse entsteht die Base durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus einem Molekül Isatin und einem Molekül Toluylendiamin:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3$	Gefunden
C	77.25	76.83 pCt.
H	4.72	4.73 »
N	18.00	17.7 »

Ihre Constitution wird wahrscheinlich durch das folgende Schema ausgedrückt:



Der Körper ist als ein Verwandter des Carbazols zu betrachten.

Das Isatin verhält sich demnach dem Toluylendiamin gegenüber ähnlich wie ein sog. Orthochinon, wie z. B. das β-Naphtochinon und Phenanthrenchinon, mit welchen Körpern es ja auch in einigen physikalischen Eigenschaften, z. B. der Färbung, eine gewisse Aehnlichkeit hat.

Die vorstehende Mittheilung war der Redaction dieser Zeitschrift bereits eingesandt, als ich Kenntniss von der Abhandlung O. N. Witt's in dem vierten Hefte der Berichte erhielt. Ich bemerke mit Bezug auf dieselbe, dass ich mir das Recht des ungestörten Weiterarbeitens auf dem Gebiete der Chinoxaline, soweit dieselben nach den von mir angegebenen allgemeinen Reactionen entstehen, noch für einige Zeit wahren möchte.

Aachen, den 4. März 1886.

108. E. Erlenmeyer und J. Rosenhek: Ueber die Producte der Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Chinolin und substituirte Chinoline.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Carbostyril, welches wir, wie auch Einhorn und Lauch[1]) als Product der Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Chinolin beobachteten, wird durch einen einfachen Oxydationsprocess gebildet, bei welchem die Unterchlorigsäure zu Chlorwasserstoff reducirt wird.

Abgesehen davon, dass die Unterchlorigsäure aus den Bleichsalzen auch noch durch andere Körper als Borsäure freigemacht werden kann, z. B. Monocalciumphosphat, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kaliumbichromat etc., so lässt sich die Oxydation des Chinolins zu Carbostyril auch mit den Bleichsalzen selbst bewirken. Man braucht das Chinolin nur mit einer Chlorkalklösung, und zwar mit oder ohne Zusatz eines Cobaltsalzes zu erwärmen, bis die bleichende Wirkung verschwunden ist, und die Mischung heiss zu filtriren, so krystallisirt aus dem Filtrat beim Erkalten fast reines Carbostyril aus.

Arbeitet man mit freier Unterchlorigsäure, so entstehen neben dem Carbostyril noch verschiedene andere Producte. Bis jetzt konnten von diesen rein dargestellt und analysirt werden: ein Di- und ein

---

[1]) Ich bedaure das Missverständniss, welches unsere Notiz über Carbostyril, diese Berichte XVIII, 3295, bei Einhorn und Lauch hervorgerufen hat. Nicht das Studium der »Anwendbarkeit der Borsäuremethode«, wie die genannten Forscher, diese Berichte XIX, 53, meinen, sondern das Studium der »Wirkungsweise der Unterchlorigsäure auf Derivate des Chinolins und Pyridins«, wie wir deutlich l. c. ausgesprochen, haben wir uns zur Aufgabe gemacht. Lange vor dem Erscheinen der Mittheilung von Lauch, diese Berichte XVIII, 2287, war ich damit beschäftigt, die Addition der Unterchlorigsäure an Chinolin zu versuchen. Und da Lauch seine, resp. Baeyer's Borsäuremethode publicirte, »weil mehrere Forscher mit dem Studium der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf organische Verbindungen beschäftigt« waren, denen er, wie es schien, durch die Mittheilung einer besseren Methode als die bisherigen zu Hülfe kommen wollte, nahmen wir keinen Anstand, diese Methode ebenfalls zu versuchen. Bis jetzt hat uns aber keine der von uns angewendeten Methoden zu Additionsproducten geführt.

Erlenmeyer.

Trichlorchinolin, sowie ein Mono-[1]) und ein Trichlorcarbostyril. Diese Körper verdanken ihre Bildung wahrscheinlich dem Chlor, welches aus der Wechselwirkung von Unterchlorigsäure und Chlorwasserstoff hervorgeht, der seinerseits durch Reduction von Unterchlorigsäure entstanden sein kann.

Bei weitem interessanter und wichtiger als das Auftreten der genannten Körper scheint uns die Bildung flüchtiger Säuren der Ameisen- und Acrylsäurereihe (Crotonsäure) zu sein, welche wir bei der Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Chinolin beobachteten, und welche wohl der Wirkung von Wasserbestandtheilen und Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Mit der eingehenden Untersuchung dieser Säuren und der Producte, welche aus substituirten Chinolinen entstehen, sind wir noch beschäftigt. Aus Chinanisol haben wir bis jetzt zwei flüchtige, krystallisirte und einen nicht flüchtigen, krystallisirten Körper bekommen.

Einen ausführlichen Bericht über unsere Untersuchung werden wir in Liebig's Annalen geben.

Wiesbaden, den 7. März 1886.

109. J. A. Groshans: Formel zur Berechnung von Siedepunkten.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Sei $T\ (= 273 + S)$ die absolute Siedetemperatur, a das Molekulargewicht und $n = p + q + r$ die Summe der Atome einer Verbindung, $C_pH_qO_r$, so findet man Gruppen, innerhalb deren bei allen Körpern derselben

$$T\frac{n}{a} = \text{Constanz}$$

ist.

[1]) Unser Monochlorcarbostyril ist aus einer Natronlösung mit Kohlensäure abgeschieden worden, es enthält das Chlor an Kohlenstoff gebunden, während das von Einhorn und Lauch beim Behandeln mit Natronlauge und Kohlensäure Carbostyril liefert und kaum etwas anderes sein kann als der Unterchlorigsäureester des Carbostyrils. Bei unserer Verfahrungsweise war es nicht wohl möglich, diesen Ester als solchen zu gewinnen.

Ein einziges Beispiel möge hier genügen:

	C	H	O	S beob.	Constante $T\frac{n}{a}$
Wasser	—	2	1	100	62.2
Propionsäure	3	6	2	142	61.7
Methyloxyessigsäure	3	6	3	198	62.8
Isocrotonsäure	4	6	2	172	62.1
Toluol	7	8	—	108	62.1
Anisol	7	8	1	150	62.6
Brenzschleimsaures Aethyl . .	7	8	3	209	62.0
Benzoësaures Methyl	8	8	2	198	62.3
Salicylsaures Methyl	8	8	3	223	62.0
Aether	4	10	1	35	62.4
Allyläther	6	10	1	86	62.3
Aethylallyläther	5	10	1	64	62.7
Propionsaures Aethyl . . .	5	10	2	100	62.2
Propionsaures Allyl	6	10	2	123	62.5
Oxalsaures Aethyl	6	10	4	186	62.9
Oxalsaures Allyl	8	10	4	206	62.0

Die Existenz von Gruppen dieser Art, deren Aufstellung keinerlei Schwierigkeiten hat, lässt die Wirkung einer einfachen Regel vermuthen, welche auf folgende Weise leicht zu finden ist.

Nach dem Avogadro-Gay-Lussac'schen Gesetz hat man für die Dichten der Dämpfe zweier Körper D_s, D'_s bei den Siedepunkten:

$$\frac{D_s}{D'_s} = \frac{a}{a'} \times \frac{T'_s}{T_s}.$$

Wenn man nun ausserdem zu der Berechnung

$$T_s \frac{n}{a} = T'_s \frac{n'}{a'}$$

gekommen ist, so giebt die Verbindung der zwei Formeln:

$$\frac{D_s}{D'_s} = \frac{n}{n'}$$

oder in Worten:

»Die Dichten sind den Atomsummen n, n' proportional.«

Diese Regel hat sich später in der Weise erweitert, dass sie nunmehr alle Elemente und deren Verbindungen in allen Aggregatzuständen umfasst.

Hier aber soll nur von dampfförmigen und flüssigen Körpern, die sämmtlich aus den Elementen C, H und O bestehen, die Rede sein.

Die Regel ist (vom Verfasser) als: »das Gesetz der Densitätszahlen« bezeichnet worden.

Die Densitätszahlen sind ein Attribut der Elemente; jedes Element hat seine ihm eigenthümliche; dieselben sind für C = 1, für H = 1 und für O = 1; für andere Elemente sind sie grösser als die Einheit, aber sämmtlich ganze Zahlen.

Bekanntlich kann man die absoluten Siedepunkts-Temperaturen T_s, T'_s auch zugleich als Molekularvolume der Körper im Dampfzustande bei den Siedepunkten betrachten.

Wenn die Regel nun für diese die Gleichung

$$T_s \frac{n}{a} = T'_s \frac{n'}{a'}$$

ergeben hat, so wird demnach für flüssige Körper die Gleichung die Form

$$V_s \frac{n}{a} = V_s \frac{n'}{a'}$$

annehmen.

Auch hier wird eine Gruppe als Beispiel genug sein:

	C	H	O	Beobachtetes V_s	Beobachter	$V_s \frac{n}{a}$
Dipropyl	6	14	—	136.7	Za	31.8
Propyläther	6	14	1	151.6	Za	31.2
Valeriansaures Aethyl . .	7	14	2	173.5	Kp	30.7
Bernsteinsaures Aethyl . .	8	14	4	209.0	Kp	31.2

Za = Zander; Kp = H. Kopp.

Die Zahl der Wasserstoffatome, q, muss bei den in Vergleich kommenden Körpern dieselbe sein; die Zahlen p und r aber können um eine oder zwei Einheiten von einander abweichen.

Nach dem Gesetz der Densitätszahlen können überhaupt die Volume von isomeren Körpern (im flüssigen Zustande) als zu demselben Typus gehörig betrachtet werden, wenn auch diese Volume um ein oder mehrere Procente verschieden beobachtet worden sind und die resp. Siedepunkte bisweilen weit aus einander liegen.

Die folgende Tabelle giebt die Volume beim Siedepunkt von 8 Estern der Fettreihe, beobachtet von Elsässer; das Volum des letzten Esters, $C_{10}H_{20}O_2$, ist von Kopp bestimmt.

Die Zahlen auf derselben horizontalen Linie deuten auf (nur wenig) verschiedene Volume von isomeren Estern.

Zur bequemen Vergleichung sind auch die Volume der isomeren (normalen) Fettsäuren, beobachtet von Zander, in die Tabelle aufgenommen.

Molekular-Volume vom Körper $C_p H_{2p} O_2$.

C	H	O	Säuren		Ester				
1	2	2	41.1	—	—	—	—	—	—
2	4	2	63.8	62.8	—	—	—	—	—
3	6	2	85.9	83.8	85.1	—	—	—	—
4	8	2	108.3	104.9	106.1	106.8	—	—	—
5	10	2	130.0	126.5	126.8	127.4	128.1	129.9	—
6	12	2	152.5	148.9	149.6	149.9	150.1	150.2	150.9
7	14	2	174.6	173.4	173.7	173.9	174.2	—	—
8	16	2	197.8	195.0	196.0	197.5	200.5	—	—
9	18	2	—	221.5	223.0	223.4	—	—	—
10	20	2	—	244.1	—	—	—	—	—

Die folgende Tabelle enthält die mittleren Volume von sämmtlichen Estern (und Normalsäuren), und daneben die daraus berechneten Constanten $V.\frac{n}{a}$ und deren Verhältniss zu einander.

Körper (Säuren und Ester) $C_p H_{2p} O_2$.

C	H	O	Mittleres u. S-Volum	$V.\frac{u}{a}m$	Verhältniss der Constanten
1	2	2	41.1	4.47 = 1	Mal 4.47
2	4	2	63.3	8.44 = 2	» 4.22
3	6	2	84.9	12.62 = 3	» 4.21
4	8	2	106.5	16.94 = 4	» 4.23
5	10	2	127.9	21.32 = 5	» 4.26
6	12	2	150.3	25.91 = 6	» 4.32
7	14	2	174.0	30.79 = 7	» 4.40
8	16	2	197.4	35.64 = 8	» 4.45
9	18	2	222.6	40.86 = 9	» 4.54
10	20	2	244.1	45.41 = 10	» 4.54

Aus dieser Tabelle folgt, dass man für Molekularvolume (im flüssigen Zustande) von Körpern der allgemein gedachten Reihe, $C_p H_{2p} O_2$ (Säuren und Ester), die beiden Formeln aufstellen kann:

$$V.\frac{n}{a} = m\ 4.37 \text{ und } V. = \frac{a}{n}\ m\ 4.37.$$

Diese beiden Formeln lassen sich auch auf andere Reihen anwenden (siehe weiter unten).

Nur muss bemerkt werden, dass der Werth der Constante 4.37 etwas schwankend ist; dieser Werth hängt, wie ersichtlich, von der Dichte d_4 ab, und zwar in folgender Weise:

$$\frac{n}{m\,d} = 4.37.$$

Die folgende Tabelle, welche nach den Beobachtungen von Elsässer aufgestellt ist, giebt Beispiele für die Schwankungen der Constante.

	n	m	Beobachtete Dichte	$\frac{n}{m\,d}$
Ameisensaures Methyl . . .	3	2	0.902	4.20
» Aethyl . . .	11	3	0.867	4.23
» Propyl . . .	14	4	0.821	4.26
» Isobutyl . .	17	5	0.783	4.35
» Amyl . . .	20	6	0.770	4.33

Die Formeln sind demnach nur als angenäherte zu betrachten. In vielen Fällen sind die Abweichungen aber grösser.

Bei vielen Reihen folgen die Constanten $V_a \frac{n}{a}$ für gleiche Werthe von $m = \frac{q}{2}$, wie in der Reihe $C_p H_{2p} O_2$; die folgende Tabelle enthält diese Constanten für $C_p H_{2p} O_2$ und daneben die der normalen Aethylalkohole $C_p H_{2p+2} O$; nach den Beobachtungen von Zander:

Werthe $\frac{q}{2} = m$	$V_a \frac{n}{a}$ $C_p H_{2p} O_2$	$V_a \frac{n}{a}$ $C_p H_{2p+2} O$ Alkohole	Differenz
1	4.47	—	—
2	8.44	7.99	0.45
3	12.62	12.17	0.48
4	16.94	16.24	0.80
5	21.32	20.66	0.81
6	25.91	25.24	0.83
7	30.79	30.10	0.72
8	35.64	34.82	0.84
9	40.86	39.59	1.27

Man sieht wie die Constanten $V_s \frac{n}{a}$ der einen Reihe wenig von denen der anderen verschieden sind, ohne jedoch einander gleich zu sein; wenn man mehrere Reihen neben einander stellen könnte, was jetzt aus Mangel an Beobachtungen nicht möglich ist, so würde zweifelsohne die Aehnlichkeit noch deutlicher hervortreten. Wir werden die beiden Werthe, für m = 7 aus der Tabelle mit drei Körpern aus der bereits benutzten Gruppe (siehe oben) hier zusammenstellen:

	C	H	O	$V_s \frac{n}{a}$
Dipropyl	6	14		31.8
Normaler Propylalkohol .	6	14	1	30.1
Propyläther	6	14	1	31.2
Ester (oder Säure)	7	14	2	30.8
Bernsteinsaures Aethyl .	8	14	4	31.2

Es werden aber noch viele Beobachtungen nöthig sein, um die Unterschiede auszugleichen.

Für einige Reihen ist wie oben gesagt $m = \frac{q}{2}$; dies ist aber nicht immer der Fall; z. B. nicht bei wasserstoffarmen Körpern, wie Benzol und Naphtalin, doch verbietet der Raum, näher auf die Werthe von m einzugehen.

Die letzte Tabelle giebt für sieben Ester die Siedepunkte und die daraus berechneten Constanten $T \frac{n}{a}$; um deren Verhältniss zu einander zu finden, ist eine derselben = 1 genommen. Durch Theilung mit 62.17 verschwindet dann die allen gemeinsame Constante 27.8, die Quotienten finden sich in der einen Spalte; in einer anderen deren zweite Potenzen, welche in der letzten Spalte mit 5 vervielfältigt sind, wodurch die Zahlen m hervortreten; um Raum zu sparen sind überflüssige Decimalen hinweg gelassen. Die Siedepunkte sind natürlich aus vielen überhaupt nur wenig verschiedenen auserwählt, um eine grössere Uebereinstimmung zu gewinnen; sie sind aber alle von zuverlässigen Beobachtern angegeben.

Man hat nun schliesslich:

$$\frac{48.56}{\sqrt{3}} = \frac{55.68}{\sqrt{4}} \text{ u. s. w.} = \frac{62.17}{\sqrt{5}} = 27.8,$$

und die Formel ist:

$$T = 27.8 \frac{a}{n} \sqrt{m}$$

Diese Formel ist speciell geeignet für Ester $C_pH_{2p}O_2$ und einige andere Reihen, im allgemeinen aber muss statt $\sqrt{m}$ der Ausdruck $\sqrt{x}$ gesetzt werden (über den Grund dieser Aenderung siehe unten).

Somit ist die für alle Körper gemeinsame Formel:

$$T = 27.8 \frac{n}{n} \sqrt{x}.$$

Ableitung der Formel $T = 27.8 \frac{n}{n} \sqrt{x}$.

Ester $C_pH_{2p}O_2$ C	H	O	Beobachtetes sd	Beobachter	Constante $T \frac{n}{a}$	Verhältniss	Zweite Potenz	Zweite Pot. Mal 5
3	6	2	53	Pi[1])	48.46	0.78	0.60	3
4	8	2	77	Li	55.68	0.90	0.80	4
5	10	2	100	Pu	62.17	1	1	5
6	12	2	122	Li	68.10	1.09	1.20	6
7	14	2	143	Li	73.60	1.18	1.40	7
8	16	2	162	Fe	78.54	1.26	1.60	8
9	18	2	176	Wö	82.41	1.33	1.76	8.9
10	20	2	200	Sch	88.00	1.41	2.00	10

Die Reihenfolge der Constanten $T \frac{n}{a}$ ist überhaupt in sehr vielen isomeren Reihen ganz dieselbe wie in der Reihe der Ester $C_pH_{2p}O_2$, doch giebt es viele Ausnahmen in Bezug auf die Constante x.

Diese Constante hat viele Eigenschaften, worüber der Verfasser a. a. O. sich ausgesprochen hat; es mögen hier einige wenige Beobachtungen kurz erwähnt werden:

Der Werth von x ist nicht immer eine ganze Zahl, zuweilen ist er behaftet mit dem Bruch $^1/_2$, z. B. bei der Essigsäure, $C_2H_4O_2$ und deren Anhydrid $C_4H_6O_3$; die Reihe der Fettsäuren enthält mehrere scheinbare Unregelmässigkeiten:

		x
Ameisensäure . . .	$C_1H_2O_2$	2
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	3.5
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	5.

[1]) Pi bedeutet: Pierre, Li = Linnemann, Pu = Puchot, Fe = Fehling, Wö = Wörterbuch von Fehling, Sch = Schorlemmer.

Wie man sieht ist der Werth von x nicht immer $= \frac{q}{2}$. Bei den normalen Alkoholen $C_pH_{2p+2}O$ ist x immer $= \frac{q}{2} + 3$, während bei den isomeren Aethern $x = \frac{q}{2}$ ist.

Eine interessante Eigenschaft von x ist die, dass bei vielen Körpern C_pH_qOr ein (oder mehrere) Atom H für Atomgruppen C_2H_3O oder CH_3, C_2H_5, C_3H_5 u. s. w. umgetauscht werden kann (Substitution), ohne dass der Werth von x sich ändert.

Vielleicht sind halbe Einheiten auch bei der Constante m aufzufinden.

Scheveningen (Holland), im Februar 1886.

---

110. J. A. Groshans: Ueber die Anwendung des Gesetzes (der Densitätszahlen) auf einen Fall in der Thermochemie.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezeichnet man mit vbw die Verbrennungswärme einer Verbindung C_pH_q (berechnet pro Molekül), ferner mit a das Molekulargewicht und mit n $(= p + q)$ die Zahl der Atome C und H, so findet man für die Paraffine die Formel

$$vbw = 33333 \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2},$$

wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

	C	H	beobachtete vbw	$vbw \times \frac{n}{a}$	Quotient $\frac{q}{2}$
Wasserstoff . . .	—	2	66 666	333	1 = 1
Methan	1	4	211 930	662	1.99 2
Aethan	2	6	370 440	987	2.96 3
Propan	3	8	529 210	1323	3.97 4
3 Methylmethan .	4	10	687 190	1659	4.98 5
4 Methylmethan .	5	12	847 110	2057	6.17 6
Diisopropyl . . .	6	14	999 200	2379	7.04 7

Diese Tabelle giebt die von Thomsen beobachtete Verbrennungswärme von sechs Paraffinen; die Werthe sind seinem bekannten Werke

Bd. IV S. 242 entnommen; der Wasserstoff ist als der erste Körper der Reihe vom Verfasser hinzugefügt; die von Thomsen gefundenen Zahlen sind vervielfältigt mit dem Bruch $\frac{n}{a}$ und die Producte $vbw \times \frac{n}{a}$ durch 33333 getheilt. Producte und Quotienten sind abgekürzt wiedergegeben.

Die Zahl 33333 für die Verbrennungswärme des Wasserstoffs (für die Gewichtseinheit) ist etwas kleiner als der beobachtete Werth; dieselbe ist hier nur aus einer gewissen Bequemlichkeit = 33333 gesetzt.

Die oben gefundene Formel ist auch auf andere Körper als die Paraffine anwendbar; ihre allgemeine Form ist

$$vbw = 33333 \text{ (resp. } 34000) \frac{a}{n} x.$$

Die Bedeutung von x ist zur Zeit nicht bekannt; in der vorhergehenden Abhandlung sind zwei analoge Formeln erwähnt, und zwar

$$\text{für Siedepunkte } Tsd = 27.8 \frac{a}{n} \sqrt{x},$$

$$\text{für Molekularvolume } Vs = 4.37 \frac{a}{n} x.$$

Bisweilen ist für denselben Körper der Werth von x in verschiedenen Formeln gleich gross.

Zum Beispiel für Dipropargyl, C_6H_6, ist x (vbw) = x (sd) = 4, und für Tetramethylmethan, $(CH_3)_4C$, ist x vbw = xsd = 6.

Für Olefine ist $x = \frac{q}{2}$, wie bei den Paraffinen. In der folgenden Tabelle ist die beobachtete Verbrennungswärme (pro Molekül) hinweggelassen, um Raum zu sparen; $vbw \times \frac{n}{a}$ ist für Aethylen = 2 gesetzt. Die letzte Spalte enthält die Constante 33333 (34000), wie diese aus den Beobachtungen von Thomsen folgt, wenn für $x = \frac{q}{2}$ ganze Zahlen genommen werden.

Olefine.

	C	H	$vbw \times \frac{n}{a}$	x
Aethylen	2	4	71441	2 = 2 × 35700
Propylen	3	6	105380	2.96 = 3 × 35200
Isobutylen	4	8	139410	3.90 = 4 × 34900
Trimethyläthylen . . .	5	10	173060	4.84 = 5 × 34600

Für einfache und gemischte Aether, $C_pH_{2p+2}O$ ist (wie der Verfasser a. a. O. nachgewiesen hat) $x\,s\,d = \frac{q}{2}$ (resp. $= p + 1$); für die isomeren Alkohole dagegen $x\,s\,d = \frac{q}{2} + 3$.

Was die Verbrennungswärme betrifft, so wäre (im Voraus) für keine dieser Reihen $x = \frac{q}{2}$ zu erwarten und zwar wegen der Anwesenheit von O in den Formeln.

Aus den folgenden Tabellen ist ersichtlich, dass für beide x denselben Werth hat, nämlich $= \frac{q}{2} - 1$.

Einfache und gemischte Aether.

	C	H	O	$vbw \times \frac{n}{a}$	x
Dimethyläther . . .	2	6	1	68 350	$2 = 2 \times 34\,180$
Methyläthyläther . .	3	8	1	101 170	$2.96 = 3 \times 33\,720$
Diäthyläther . . .	4	10	1	133 700	$3.91 = 4 \times 33\,430$

Alkohole.

	C	H	O	$vbw \times \frac{n}{a}$	x
Methylalkohol . . .	1	4	1	34 170	$1 = 1 = 34\,170$
Aethylalkohol . . .	2	6	1	66 630	$1.95 = 2 \times 33\,310$
Propylalkohol . . .	3	8	1	99 730	$2.91 = 3 \times 33\,240$
Isobutylalkohol . . .	4	10	1	133 470	$3.91 = 4 \times 33\,370$
Isoamylalkohol . . .	5	12	1	167 740	$4.91 = 5 \times 33\,550$

Herr Thomsen giebt für Paraffine, Olefine und andere Körper C_pH_q eine Berechnung der Bildungswärme der Producte, wenn nämlich gebildet würden (für einen gewissen Körper C_pH_q)

$$p\,CO_2 \text{ und } q\,H_2O,$$

wobei $CO_2 = 96\,960$ Cal, und $H_2O = 68\,360$ Cal. gesetzt werden.

Diese Werthe können (für die Paraffine) berechnet werden nach der Formel

$$Bw\ pro = 35\,220\ \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2}.$$

Verfasser hat es vorgezogen, aus den durch Thomsen berechneten Bildungswärmen für die sechs Paraffine (siehe oben) den Werth

der Constante 35 220 zu berechnen; die folgende Tafel zeigt die Genauigkeit der Formel.

Paraffine.

C	H	Bildungsproducte nach Thomsen	Berechnete Constante
1	4	233 680	36 512
2	6	399 000	35 465
3	8	564 320	35 270
4	10	729 640	35 224
5	12	894 960	35 218
6	14	1 060 280	35 225

Die von Thomsen gefundenen Verbrennungswärmen sind meistens ein wenig kleiner als die berechnete Bildungswärme der Producte; Thomsen weist nach, dass die gefundenen Verbrennungswärmen, für Körper, die um CH_2 verschieden sind, einen (nach ihm) constanten Unterschied haben, etwa = 160 000 Cal.; die berechneten Bildungswärmen der Producte haben den nämlichen Unterschied, nur etwas grösser, und zwar:

$$\begin{aligned} CO_2 &= 96\,960 \\ H_2O &= 68\,360 \\ \hline & 165\,320. \end{aligned}$$

Scheveningen, im Februar 1886.

---

111. J. Baum: Oxydationsproducte des Coniins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Schotten [1]) mitgetheilt, dass das Coniin in Form seines Benzoylderivates bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat zu einer Säure von der Formel $C_8H_{16}O_2N.CO.C_6H_5$ oxydirt wird, die den Namen Benzoylhomoconiinsäure erhielt. Durch zahlreiche Versuche zur Erzielung einer möglichst grossen Ausbeute wurde constatirt, dass die Verhältnisse dann am günstigsten liegen, wenn auf 10 g Benzoylconiin, in einem Liter Wasser suspendirt, 32 — 35 g Kaliumpermanganat, in

[1]) Schotten und Baum, diese Berichte XVII, 2548.

der zehnfachen Menge warmen Wassers gelöst, genommen werden, und die Oxydation durch Einleiten von Wasserdampf ausgeführt wird. Die Oxydation ist unter diesen Umständen im Verlauf von 2—3 Tagen beendet und beträgt die Ausbeute aus 50 g Coniin, denen theoretisch etwa 90 g Benzoylconiin entsprechen, ungefähr 24 — 25 g. Der Verbrauch dieser grossen Quantität von Permanganat[1]) (mehr als $3^1/_2$ mal so viel als berechnet) rührt daher, dass bei noch so vorsichtigem Arbeiten stets zahlreiche höhere Oxydationsproducte entstehen, deren Bildung, wie es scheint, nicht umgangen werden kann, auf die ich am Schluss der Arbeit kurz zurückkommen werde.

Das Silbersalz der Benzoylhomoconiinsäure wurde bereits in der früheren Publication erwähnt.

Das Ammoniumsalz dieser Säure ist nicht im reinen Zustande zu erhalten, da dasselbe äusserst leicht Ammoniak verliert.

Das Kupfersalz fällt als schön blau gefärbter, amorpher Niederschlag aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von neutraler Kupfersulfatlösung. Das Salz ist in heissem Wasser wenig löslich, unlöslich in Alkohol.

	Berechnet für $(C_8H_{15}O_2N.CO.C_6H_5)_2Cu$	Gefunden
Cu	10.79	10.73 pCt.

Der Benzoylhomoconiinsäureäthylester wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt. Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Verbindung bildet weisse, lange, flache, prismatische Krystalle, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Der Schmelzpunkt liegt bei 95°.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte das folgende Resultat:

	Ber. für $C_{17}H_{25}NO_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_{17}	204	70.10	69.41	69.88	—	—	pCt.
H_{25}	25	8.59	8.88	8.92	—	—	»
N	14	4.81	—	—	5.01	5.06	»
O_3	48	16.5	—	—	—	—	»
	291	100.00.					

[1]) Bei den ersten Versuchen wurde wesentlich weniger Kaliumpermanganat verwendet und in Folge davon eine viel geringere Ausbeute erzielt (vergl. diese Berichte XVII, 2550).

Homoconiinsäure, $C_8H_{17}O_2N$.

Schliesst man die Benzoylhomoconiinsäure mit concentrirter Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzt etwa 4 — 5 Stunden lang auf 170 bis 180°, so zerfällt sie vollständig in Benzoësäure und eine stickstoffhaltige Säure, welche letztere an Salzsäure gebunden ist. Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt, die Röhren öffneten sich ohne Druck. Den Röhreninhalt verdünnt man mit Wasser, filtrirt von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab und schüttelt zur Entfernung der letzten Reste derselben zu wiederholten Malen mit Aether aus. Durch Eindampfen erhält man alsdann das Chlorhydrat der Homoconiinsäure, welches auch bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser die Salzsäure nicht abgiebt. Dasselbe bildet eine braune, zähe, sehr hygroskopische Masse, die selbst nach monatelangem Stehen über Kali im Vacuum nicht krystallisirt. In Wasser und Alkohol ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich. Zur Analyse war diese Verbindung nicht geeignet.

Um nun doch zu constatiren, dass die Abspaltung von Benzoësäure ohne tiefer greifende Zersetzung stattgefunden habe, versuchte ich aus dem Spaltungsproducte durch Einführung der Benzoylgruppe wiederum zur benzoylirten Säure zu gelangen, was überraschender Weise auf eine sehr einfache Art ausgeführt werden kann. Man löst das Chlorhydrat der Homoconiinsäure in wenig Wasser, versetzt zur Bindung der Salzsäure mit einigen Tropfen Natronlauge und schüttelt mit Benzoylchlorid, das allmählich im Ueberschuss zugefügt wird. Nach jedesmaligem Zusatz des Säurechlorids fügt man die entsprechende Menge Natronlauge zu, um die Flüssigkeit alkalisch zu halten. Man fällt nun das Gemenge der entstandenen Benzoylhomoconiinsäure und Benzoësäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure und schüttelt zur Entfernung der Benzoësäure zu wiederholten Malen mit wenig absolutem Aether aus. Krystallisirt man nun das Ungelöste aus heissem Wasser um, so hat man die Benzoylhomoconiinsäure völlig rein.

Diese glatte Einführung der Benzoylgruppe in Amido- resp. Imidosäuren durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf in Wasser gelöste Substanzen veranlasste mich, die Reaction in gleicher Weise mit andern Säuren dieser Art vorzunehmen. In der That gelang es mir so, unter Anderm die Hippursäure[1]) aus dem Glycocoll in fast theoretischer Menge zu gewinnen.

Um aus dem Chlorhydrat der Homoconiinsäure zur Säure selbst zu gelangen, löst man dasselbe in Wasser und fügt so lange frisch gefälltes feuchtes Silberoxyd hinzu, als man die Bildung von Chlorsilber noch wahrnehmen kann. Es ist dann immer schon etwas Silber in

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie IX, 465.

Lösung gegangen, welches durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff entfernt wird. Die abfiltrirte Lösung wird zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ein schwach gefärbter Syrup, der allmählich erstarrt. Allein die Analyse zeigte, dass keine einheitliche Verbindung vorlag, sondern ein Gemenge zweier Substanzen, die in folgender Weise von einander getrennt werden können. Die Substanz wird in möglichst wenig 96procentigem Alkohol gelöst und mit einer reichlichen Menge Aether versetzt. Hierbei scheiden sich nach einiger Zeit beim gehörigen Durchschütteln zahlreiche, kleine, weisse, nadelförmige Krystalle ab, die aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt werden können. Die so erhaltene Substanz ist die gesuchte Verbindung, die reine Homoconiinsäure.

Die der Homoconiinsäure ursprünglich beigemengte Substanz bleibt vollständig in der alkoholätherischen Lösung zurück und wird durch Verdunsten dieser Lösung und Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt. Dieses zweite Product stellt das weiter unten beschriebene innere Anhydrid der Homoconiinsäure dar.

Wenn man bei dem angeführten Trennungsverfahren fast wasserfreien Alkohol und absoluten Aether anwendet, so erhält man fast nur das zweite Product, was aber, wie weiter unten beschrieben ist, leicht in die Säure selbst zurück verwandelt werden kann. Die Homoconiinsäure bildet weisse Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 158°; es findet jedoch dabei eine Zersetzung unter Entwicklung kleiner Bläschen statt, nimmt man den Schmelzpunkt nun nochmals, so ist derselbe auf 65 bis 67° gesunken; die Homoconiinsäure verwandelt sich auch hierbei in ihr inneres Anhydrid. Die Säure ist optisch inactiv: eine 5procentige, wässerige Lösung zeigte im Halbschattenapparat keinerlei Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes.

Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden folgende Werthe erhalten:

	Ber. für $C_8H_{17}NO_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_7	96	60.38	60.29	60.10	—	—	pCt.
H_{17}	17	10.69	10.86	10.95	—	—	»
N	14	8.80	—	—	9.08	9.12	»
O_2	32	20.13	—	—	—	—	»
	159	100.00.					

Das innere Anhydrid der Homoconiinsäure wird wie beschrieben erhalten. Aus der Art der Darstellung geht hervor, dass dieses Anhydrid aus der Säure selbst sehr leicht entsteht. Die Homoconiinsäure giebt zwar beim längeren Liegen über Schwefelsäure kein Wasser ab, wohl aber in Berührung mit fast wasserfreiem Alkohol,

oder beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt. Eine theilweise Umwandlung in das Anhydrid findet auch schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Homoconiinsäure statt. Umgekehrt ist dagegen das Anhydrid durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser auf dem Dampfbade in die Säure selbst überführbar. Leitet man dann Kohlensäure ein und erhitzt, so wird der Baryt vollständig aus der Lösung entfernt; es bildet also die Homoconiinsäure entweder kein Barytsalz, oder dasselbe wird schon durch Kohlensäure zersetzt. Aus dem Filtrat erhält man die Säure durch Eindampfen, die von unzersetzt gebliebenem resp. beim Verdampfen wieder gebildetem Anhydrid auf die oben erwähnte Weise getrennt werden kann.

Das aus Petroleumäther umkrystallisirte Homoconiinsäureanhydrid bildet weisse Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, etwas schwerer löslich in Petroleumäther.

Die Verbindung schmilzt bei 84 — 85°. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt sich dieselbe unzersetzt destilliren; schnell erhitzt zersetzt sie sich dagegen unter Abscheidung von wenig Kohle.

Die Analyse ergab die für die Formel $C_8H_{15}NO$ von der Theorie geforderten Zahlen:

	Ber. für $C_8H_{15}NO$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_8	96	68.08	67.99	67.82	—	—	pCt.
H_{15}	15	10.64	10.77	10.87	—	—	»
N	14	9.93	—	—	10.31	10.20	»
O	16	11.35	—	—	—	—	»
	141	100.00.					

Da das Anhydrid bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden kann, so wurde der Versuch gemacht, die Dampfdichte desselben im Schwefelbad zu bestimmen, dabei ergab sich aber ein zu niedriger Werth, weil eine partielle Zersetzung der Substanz doch nicht zu vermeiden war.

Die Homoconiinsäure vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem in Wasser und Alkohol leicht löslichen Doppelsalz. Dasselbe fällt auch aus einer ganz concentrirten, wässrigen Lösung erst nach längerem Stehen.

Die Analyse der mit wenig Wasser gut abgewaschenen und bei 100° getrockneten Krystalle lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für $(C_8H_{17}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$		Gefunden		
C_{16}	192	26.30	26.03	—	pCt.
H_{36}	36	4.93	5.32	—	»
N_2	28	3.84	—	—	»
O_4	64	8.77	—	—	»
Pt	197	26.98	—	26.79	»
Cl_6	213	29.18	—	—	»
	730	100.00.			

Die Homoconiinsäure besitzt keine giftigen Eigenschaften mehr. Ein Frosch, dem 0.03 g subcutan beigebracht wurde, zeigte keine Aenderung seines Befindens, hingegen war ein Frosch, der 0.01 g Coniin als salzsaures Salz subcutan erhielt, nach Verlauf von 10 Minuten todt. Wir haben also hier die interessante Thatsache, dass durch eine Addition von 2 Atomen Sauerstoff die giftigen Eigenschaften des Coniins vollständig aufgehoben werden. Allerdings kann die Oxydation des Coniins zu einer so wasserstoffreichen Säure, wie es die Homoconiinsäure ist, nur unter Sprengung des hypothetischen Pyridinringes erfolgen, gleichgiltig, welche Atomgruppen an den Ring angefügt sind.

Die nächste Aufgabe war es nun festzustellen, ob diese Trennung des Ringes zwischen Stickstoff und Kohlenstoff oder zwischen zwei Kohlenstoffatomen stattfinde. Im ersteren Falle würde die Homoconiinsäure eine gesättigte Amidosäure, im zweiten eine isomere Imidosäure darstellen.

Erhitzt man die Homoconiinsäure mit Natronkalk, so erhält man ölige, in Wasser wenig lösliche, in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Basen von eigenthümlichem Geruch. Es findet hierbei jedoch eine tiefer greifende Zersetzung unter reichlicher Ammoniakentwicklung statt. Die geringe Ausbeute an Basen, sowie die Kostbarkeit des Materials gestatteten keine nähere Untersuchung der gebildeten zahlreichen Producte.

Dieselben gaben beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge keine deutliche Isonitrilreaction, jedoch ist dies kein absoluter Beweis gegen das Vorliegen von primären Aminen, denn auch das durch schnelles Erhitzen von Leucin gebildete Amylamin giebt mit Chloroform keine charakteristische Reaction.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässrige Lösung der Homoconiinsäure findet in der Kälte eine lebhafte Gasentwicklung von Stickstoff statt, in ganz analoger Weise wie beim Glycocoll, jedoch gelang es mir nicht, die dabei entstehende Oxysäure zu fassen, weil eine weitere Zersetzung eintritt, durch welche ein Gemenge von verschiedenen Substanzen entsteht. Um eine weitere Aehnlichkeit der Homoconiinsäure mit dem Glycocoll zu constatiren, versuchte ich die sogenannte Perkin'sche Reaction und zwar ging ich analog wie Plöchl [1]) von der Benzoylverbindung aus. Das trockne Natriumsalz der Benzoylhomoconiinsäure wurde zu diesem Zweck eine Zeit lang mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid im Ueberschuss erhitzt; hierbei findet jedoch keine Einwirkung statt.

---

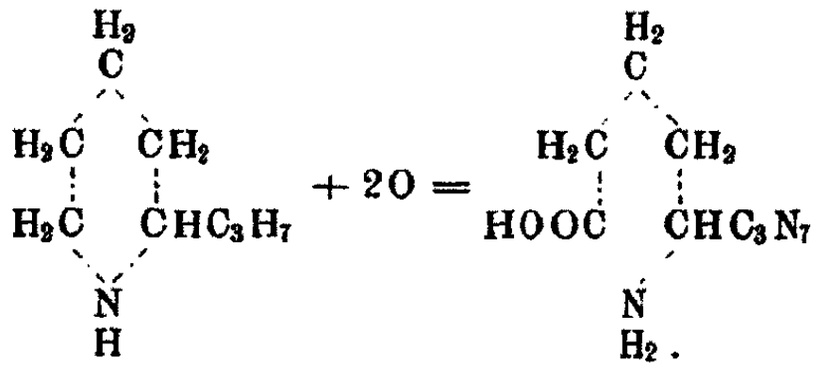
[1]) Diese Berichte XVI, 2815.

Dieses Verhalten spricht nicht dafür, dass eine dem Glycocoll analog zusammengesetzte Verbindung vorliegt. Allein die von Plöchl aufgefundene, für die Hippursäure sehr charakteristische und wichtige Reaction ist noch nicht mit anderen benzoylirten Amidosäuren ausgeführt worden, so dass es noch zweifelhaft ist, ob dieselbe mit allen diesen Verbindungen gelingt.

Auch die weitern Versuche in Bezug auf die Constitution der Homoconiinsäure (beispielsweise die Einführung einer Methylgruppe in die Benzoylverbindung) lieferten ein negatives Resultat. Wenn somit dieser Punkt noch nicht vollkommen aufgeklärt ist und weiteren Untersuchungen überlassen bleiben muss, so glaube ich doch diese Säure so charakterisirt zu haben, dass, falls es gelingt, die Verbindung auf eine andere Art und Weise zu erhalten, ihre Identität mit der vorliegenden Säure mit Sicherheit leicht festgestellt werden kann. Ist die Homoconiinsäure eine Amidosäure, wie ich es aus der Einwirkung der salpetrigen Säure schliesse, so kann derselben gemäss den folgenden Thatsachen nur die Constitution

$$\begin{array}{l} NH_2CH\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CH_2COOH \\ \quad\vdots \\ \quad CH_2\cdots CH_2\cdots CH_3 \end{array}$$

zukommen und verläuft diese Oxydation nach folgendem Schema:



Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2$.

Dampft man die bei der Umkrystallisation der Benzoylhomoconiinsäure erhaltenen Mutterlaugen ein, so scheidet sich zunächst Benzoësäure ab. Wird auch diese abfiltrirt und zur Trockne verdampft, so erhält man als erheblichen Rückstand eine syrupförmige Masse von stark sauren Eigenschaften, leicht löslich in Alkohol, Aether, sowie Ammoniak- und Natriumcarbonatlösung. Da alle Versuche, aus dem Gemenge eine einheitliche Verbindung zu isoliren, misslangen, so wurde dasselbe zur Abspaltung der Benzoësäure mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure im eingeschlossenen Rohr auf circa 200° erhitzt. Druck war in den Röhren nicht vorhanden.

Der Röhreninhalt, welcher reichliche Krystalle von Benzoësäure enthielt, wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt, das Filtrat zu wieder-

holten Malen mit Aether ausgeschüttelt und die wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet. Der so erhaltene krystallisirende braune Rückstand erwies sich als das Chlorhydrat einer stickstoffhaltigen Säure, welches jedoch wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser und Alkohol nicht im reinen Zustande zu erhalten war. Entfernt man die Salzsäure mittels feuchten Silberoxyds, analog wie bei der Homoconiinsäure, und versetzt den so erhaltenen syrupförmigen Rückstand mit einer neutralen Lösung von Kupferacetat, so erhält man einen schönen, blauen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Das mit Wasser gut ausgewaschene Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Hierbei scheidet sich eine leichte, weisse, atlasglänzende Krystallmasse ab, die durch Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt werden kann. So dargestellt, bildet die Verbindung schöne, weisse, glänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, selbst siedendem, unlöslich in Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen, dabei setzt sich im kalten Theile der Röhre ein leichtes, dichtes Sublimat an, welches unter dem Mikroskop als sehr kleine, kugelige Krystallaggregate erscheint; schnell erhitzt zersetzt sie sich unter Entweichen von stark ammoniakalischen, widerlich riechenden Dämpfen, die mit Salzsäure dicke Nebel bilden. Die wässerige Lösung reagirt nicht auf Lacmuspapier und schmeckt süss. Die Säure ist optisch inactiv, wenigstens konnte mit einer 5procentigen Lösung im Halbschattenapparat keinerlei Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes wahrgenommen werden.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse folgendes Ergebniss:

	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_5	60	51.28	50.73	51.28	—	—	pCt.
H_{11}	11	9.40	9.98	9.44	—	—	»
N	14	11.97	—	—	11.88	12.08	»
O_2	32	27.35	—	—	—	—	»
	117	100.00					

Die Analyse ergiebt somit, dass die zweite durch Oxydation des Coniins erhaltene stickstoffhaltige Säure die Zusammensetzung der Amidovaleriansäure besitzt.

Da eine Säure von der gleichen Zusammensetzung von Schotten[1]) durch Oxydation des Piperidins mit Kaliumpermanganat, die Homopiperidinsäure, erhalten worden ist, so war es meine nächste Aufgabe,

[1]) Diese Berichte XVII, 2546

festzustellen, ob beide Säuren identisch seien. Die Untersuchung zeigte jedoch alsbald, dass hier nur isomere Körper vorliegen können. Abgesehen von dem ganz verschiedenen Aeussern, ist die aus dem Homopiperidinsäurechlorhydrat mittels feuchten Silberoxyds dargestellte Säure in Alkohol leicht löslich; ausserdem giebt dieselbe beim Versetzen mit neutralem Kupferacetat keinen Niederschlag, dann ist ihr salzsaures Salz hygroskopisch, während hingegen die salzsaure Verbindung von der aus dem Coniin erhaltenen Säure in nicht gar zu feuchter Luft beständig ist.

Das Kupfersalz fällt alsbald beim Versetzen der wässerigen Lösung der Säure mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Kupfer in kleinen blauen Krystallen aus, die unter dem Mikroskope Blättchen darstellen. Diese sind sowohl in kaltem wie in heissem Wasser wenig löslich, unlöslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Berechnet für $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$		Gefunden I.	II.	
C_{10}	120	40.62	40.46	—	pCt.
H_{20}	20	6.77	6.90	—	»
N_2	28	9.48	—	—	»
O_4	64	21.67	—	—	»
Cu	63.4	21.46	—	21.58	»
	295.4	100.00			

Vermischt man eine concentrirte Lösung der Säure mit Silbernitratlösung, so bleibt die Lösung vollständig klar, versetzt man dagegen mit verdünntem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction, so erhält man nach einiger Zeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Das salzsaure Salz der stickstoffhaltigen Säure bildet starke, weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser, ebenfalls löslich in Alkohol.

Das salpetersaure Salz bildet strahlig krystallinische Massen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Das Platindoppelsalz bildet schöne hellgelbe Krystalle, ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich.

Alle die Eigenschaften der eben beschriebenen Säure stimmen genau mit denen der von Lipp[1]) aus dem normalen Butylaldehyd mittels Blausäure und Salzsäure dargestellten normalen α-Amidovaleriansäure. Um jedoch diese Identität genauer festzustellen, war es meine nächste Aufgabe die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die aus dem Coniin erhaltene Verbindung zu studiren. Leitet man salpetrige Säure in eine

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 359.

concentrirte wässerige Lösung, so beginnt schon in der Kälte sofort eine reichliche Stickstoffentwickelung. Nach Beendigung der Reaction wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Entfernung der salpetrigen Säure resp. Salpetersäure zu wiederholten Malen mit etwas destillirtem Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Der Rückstand, welcher den Geruch nach niederen Fettsäuren (Essigsäure resp. Ameisensäure) zeigte, wurde zur Verjagung dieser eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Die Reinigung des Barytsalzes geschieht durch Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol. So dargestellt bildet das Salz weisse Blättchen, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die mit Alkohol gefällte Verbindung erwies sich als wasserfrei. Die Barytbestimmung gab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Ba$		Gefunden
Ba	36.93	37.04 pCt.

Die aus dem Baryumsalz durch Fällen des Baryts mit Schwefelsäure und Extrahiren des Filtrats mit Aether gewonnene Oxyvaleriansäure bildet weisse, äusserst hygroskopische Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 31°.

Da auch die Eigenschaften dieser Oxysäure, sowie ihres Barytsalzes vollkommen mit denen der normalen α-Oxyvaleriansäure[1]) übereinstimmen, so beweisen die vorliegenden Versuche, dass die aus dem Coniin dargestellte Amidosäure mit fünf Kohlenstoffatomen die normale α-Amidovaleriansäure von der Struktur $CH_3CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ ist.

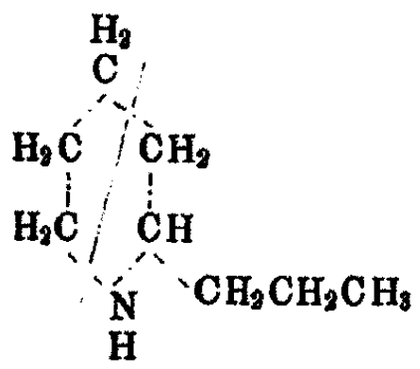
Durch mehrfach wiederholte Versuche wurde festgestellt, dass die α-Amidovaleriansäure unter den oben geschilderten Bedingungen stets unter den Oxydationsproducten des Benzoylconiins gebildet wird. Die Gewinnungsweise der Amidosäure zeigt, dass dieselbe in dem Gemenge der Oxydationsproducte des Benzoylconiins ursprünglich in ihrer Benzoylverbindung enthalten ist. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass die α-Amidovaleriansäure das Oxydationsproduct des Coniins darstellt, und diese Thatsache ist nicht ohne Bedeutung für die Frage nach der Constitution dieses Alkaloïdes.

Die Oxydation mittels wässeriger Lösung von Kaliumpermanganat ist seit langer Zeit zur Bestimmung der Constitution organischer Ver-

[1]) Juslin, diese Berichte XVII, 2504 und Menozzi, Gazzetta chimica italiana 14, 16.

bindungen, besonders in der aromatischen Reihe, benutzt worden, weil dabei sogenannte molekulare Umlagerungen nicht beobachtet werden.

Die Versuche von A. W. Hofmann[1]) und Ladenburg[2]) stellen es ausser Zweifel, dass das Coniin ein Homologes des Piperidins, das heisst ein Pyridinderivat ist. Die Versuche von A. W. Hofmann über die Oxydation des Conyrins zu Orthopyridincarbonsäure sprechen weiter dafür, dass das Coniin dasjenige Propyl- oder Isopropylderivat des Piperidins ist, in welchem die Propyl- oder Isopropylgruppe sich an einem dem Stickstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom befindet. Stellt man die Thatsache der Bildung der normalen α-Amidovaleriansäure durch Oxydation des Coniins unter den Gesichtspunkt, dass das Coniin überhaupt ein substituirtes Piperidin ist, so erscheint die Entstehung der normalen α-Amidovaleriansäure aus dem Coniin durch eine einfache Aboxydation nur dann verständlich, wenn man in dem Coniin nicht die Isopropylgruppe, sondern die Propylgruppe annimmt, und zwar muss die Propylgruppe in Orthostellung stehen, wofür auch der Hofmann'sche Oxydationsversuch spricht. Der Process, durch welchen die normale α-Amidovaleriansäure aus dem Coniin entsteht, wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:



$$+ 11\,O$$

$$= NH_2CH(CH_2CH_2CH_3)\cdots COOH + 3CO_2 + 3H_2O.$$

Eine in anderer Weise verlaufende Oxydation kann nicht zur Bildung der normalen α-Amidovaleriansäure führen, wenn man mehr oder weniger complicirtere Atomverschiebungen bei der Oxydation für ausgeschlossen hält.

Ich glaube deshalb schliessen zu dürfen, dass die von mir geschilderten Versuche ein wesentliches Argument für die von A. W. Hofmann ermittelte Constitution des Coniins abgeben und dass dieses als das Normalpropylorthopiperidin anzusehen ist.

Aus dem Vorstehenden ist auch ersichtlich, dass eine Identität der Homopiperidinsäure Schotten's[3]) und der von mir aus dem

---

[1]) Diese Berichte XVII, 825.
[2]) Diese Berichte XVII, 1676.
[3]) Diese Berichte XVII, 2546.

Coniin dargestellten α-Amidovaleriansäure ausgeschlossen sein muss, denn aus dem Piperidin kann durch keine einfache Oxydation die α-Amidovaleriansäure gebildet werden. Es ist daher auch die Vorstellung von vornherein auszuschliessen, dass etwa die Propylgruppe des Coniins zuerst aboxydirt und dann durch Sprengung des Ringes meine Amidosäure gebildet werde.

Wäre das Coniin ein Isopropylderivat, so müsste bei der im obigen Sinne verlaufenden Oxydation die Amidoisovaleriansäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH-COOH$$
$$\qquad\qquad\quad \backslash NH_2$$

gebildet werden.

Ich habe zum Vergleich mit der von mir erhaltenen Amidovaleriansäure auch die α-Amidoisovaleriansäure nach den Angaben von Ley und Popoff[1]), sowie Clark und Fittig[2]) dargestellt, und mich dadurch leicht überzeugen können, dass meine Säure von der α-Isoamidovaleriansäure verschieden ist, und dass letztere unter den Oxydationsproducten des Coniins nicht entsteht.

Es bleibt natürlich zu wünschen, dass auch auf anderem Wege durch fernere Versuche, insbesondere durch eine glatte Synthese des Coniins, die im Vorstehenden entwickelten Ansichten über die Constitution dieses Alkaloïds eine Bestätigung finden mögen. Im Plane meiner Arbeit lag es nicht, auf dem letztgenannten Gebiete weitere Versuche anzustellen. Dagegen schien es mir vor allem Anderen wichtig, durch genaue Versuche festzustellen, ob die α-Amidovaleriansäure durch weitere Oxydation der Homoconiinsäure entsteht, oder ob sie unmittelbar bei der Oxydation des Coniins gebildet wird.

Wenn ersteres der Fall war, so könnte dann mit gutem Grunde ein weiterer Schluss auf die Constitution der Homoconiinsäure selbst gemacht werden. Allein die darauf hinzielenden Versuche haben mit Sicherheit ergeben, dass die Homoconiinsäure resp. deren Benzoylderivat bei der weiteren Oxydation mit Permanganat keine Spur von normaler α-Amidovaleriansäure liefert; diese letztere wird somit nur bei der Oxydation des Coniins selbst gebildet.

Ausser den erwähnten Verbindungen entsteht bei der Oxydation des Benzoylconiins mit Kaliumpermanganat in geringerer Menge Benzamid und wurden aus 50 g Coniin etwa 2.5 g dieser Verbindung erhalten. Diese Bildung des Benzamids erfolgt in analoger Weise bei der Oxydation der Hippursäure[3]) durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 174, 63.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 139, 200.
[3]) Fehling, Ann. Chem. Pharm. 28, 48.

Das bei vorliegenden Arbeiten verwendete Coniin wurde theils von Kahlbaum, theils von Merck in Darmstadt bezogen. Für die ersten Oxydationsversuche wurde dasselbe durch fractionirte Destillation und Umkrystallisiren des salzsauren Salzes auf das Sorgfältigste gereinigt. Sämmtliches Coniin enthielt geringe Mengen von Conydrin. Da das nicht weiter gereinigte Coniin bei den späteren Oxydationsversuchen keine anderen Producte lieferte, so wurde für alle weiteren Versuche das Coniin des Handels ohne vorherige Reinigung verwendet.

Zum Schlusse sei mir gestattet, die Oxydationsproducte des Benzoylconiins noch einmal kurz zusammen zu stellen und dabei zugleich die Nebenproducte zu erwähnen, die zwar nachgewiesen wurden, deren Auffinden jedoch in der Arbeit selbst nicht beschrieben worden ist.

Oxydationsproducte des Benzoylconiins.

Benzoylhomoconiinsäure.
Normal-α-amidovaleriansäure resp. deren Benzoylderivat.
Benzamid.
Benzoësäure.
Kohlensäure.
Oxalsäure.
Buttersäure.
Ammoniak.
Syrupförmige, nicht flüchtige Säure.

Ausser diesen Producten wird unter gewissen Bedingungen bei der Oxydation des Conylurethans mit Salpetersäure eine wie eine Amidosäure sich verhaltende Substanz von der Formel $C_7H_{15}O_2N$ gebildet, welche Schotten[1]) unter dem Namen Coniinsäure beschrieben hat.

Es ist bemerkenswerth, dass die stickstoffhaltigen Säuren, welche bei der Oxydation des Coniins bisher beobachtet wurden, nach ihrer empirischen Zusammensetzung, Glieder der Reihe

$C_nH_{2n+1}O_2N$ darstellen.

$C_5H_{11}O_2N$, Amidovaleriansäure.
$C_7H_{15}O_2N$, Coniinsäure.
$C_8H_{17}O_2N$, Homoconiinsäure.

Trotzdem es mir nicht gelungen ist, die Homoconiinsäure durch Oxydation in das niederste Glied der vorstehenden Reihe überzuführen, muss es noch dahin gestellt bleiben, ob nicht auf einem andern Wege der Nachweis möglich ist, dass die aus dem Coniin gewonnenen Amidosäuren auch hinsichtlich ihrer Constitution in naher und einfacher Beziehung zu einander stehen.

Laboratorium des Prof. Baumann in Freiburg i/Br.

[1]) Diese Berichte XV, 1947.

112. B. Sorokin: Ueber Anilide der Glycose.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Jahre 1870 erhielt H. Schiff[1]) durch Erhitzen der Dextrose mit Anilin ein Glycosanilid, $C_6H_7(NC_6H_5)(OH)_5$, in Gestalt einer dunkelgelben, glasigen Masse, welche durch Wasser und Alkohol zersetzt wird. Indem ich die Reactionsbedingungen veränderte und Glycosen bei niedrigerer Temperatur mit Anilin behandelte, gelang es mir Anilide, die andere Eigenschaften als das besagte besitzen, darzustellen. Mit Dextrose, Lävulose und Galactose habe ich krystallinische Anilide, welche sich ohne Zersetzung in heissem Alkohol lösen, erhalten. Die Zusammensetzung dieser Substanzen entspricht der des von Schiff erhaltenen Anilids. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden für:		
	Dextrosanilid	Lävulosanilid	Galactosanilid
C	56.58	56.58	56.30 pCt.
H	6.93	6.85	7.09 »
N	5.78	5.67	5.82 »

Berechnet für $C_{12}H_{17}NO_5$	
C	56.47 pCt.
H	6.66 »
N	5.49 »

Die Untersuchung der Eigenschaften und einiger Umwandlungen dieser Substanzen setze ich fort und werde die erzielten Resultate in kurzer Zeit veröffentlichen. Auch habe ich die Untersuchung der Einwirkung von Anilin auf Rohrzucker und Maltose begonnen.

Kasan, agric.-chem. Universitätslaboratorium.

113. J. Bredt: Aufspaltung des Lactonringes vermittelst Alkohol und Halogenwasserstoffsäuren.

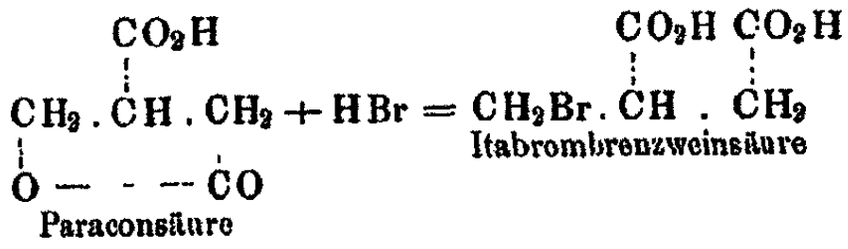
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf einige Lactone wirkt concentrirte Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in der Weise ein, dass die Lactonbindung gelöst und Halogenwasserstoff aufgenommen wird, unter Bildung der entsprechenden halogensubstituirten Säuren.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 30 und diese Berichte IV, 908.

So wird Paraconsäure, die Lactonsäure des Butyrolactons, nach Angabe von Swarts[1]), durch Bromwasserstoff in Itabrombrenzweinsäure umgewandelt.



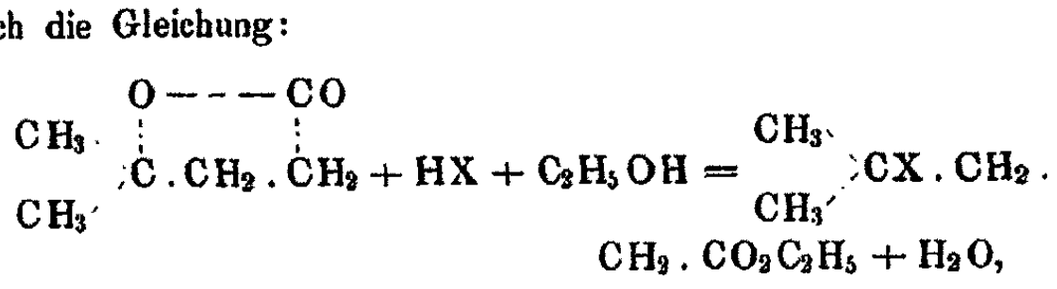
Versuche von Morris[2]) haben ergeben, dass auch das Phenylbutyrolacton mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sich zu den entsprechenden Substitutionsproducten der Phenylbuttersäure vereinigt.

Das Anhydrid der *p*-Nitrophenylmilchsäure[3]), welches nach Auffassung von Einhorn ein β-Lacton ist, wird beim Stehen mit Bromwasserstoffsäure in *p*-Nitrophenyl-β-brompropionsäure übergeführt.

Andere Lactone, welche in gleicher Richtung untersucht wurden, gehen mit Halogenwasserstoffsäuren keine derartigen Verbindungen ein. Es erleidet z. B. das Lacton der Isocapronsäure weder durch wässrige noch durch gasförmige Chlor- oder Bromwasserstoffsäure eine Veränderung, mag die Einwirkung in der Kälte oder bei 100° vor sich gehen.

Dagegen wird auch hier die Lactonbindung mit Leichtigkeit aufgespalten, wenn man die Mitwirkung des Alkohols zu Hülfe nimmt.

Das Lacton der Isocapronsäure wurde in der doppelten Gewichtsmenge absoluten Aethylalkohols aufgelöst und Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Man gewinnt auf diese Weise in quantitativer Ausbeute die Aethyläther der γ-Chlor- resp. γ-Bromisocapronsäure. Der Verlauf der Reaction wird veranschaulicht durch die Gleichung:



wo X ein Halogenatom bedeuten soll. Dabei ist zu bemerken, dass bisher nur Chlor- und Bromwasserstoff zur Anwendung kamen. Die erhaltenen Aether, welche in Wasser fast unlöslich sind, wurden in bekannter Weise isolirt. Ihre Destillation verläuft unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 651. Bull. de l'acad. Belg. 24, 44.

[2]) R. Fittig, diese Berichte XVII, 202.

[3]) Basler, diese Berichte XVI, 3004.

Aus dem bromirten Aether wird dadurch viel Bromäthyl abgespalten neben wenig Bromwasserstoff; man erhält das ursprüngliche Lacton fast vollständig zurück.

Der chlorirte Aether verliert dagegen hauptsächlich Chlorwasserstoff. Kocht man denselben mehrere Stunden am Rückflusskühler, so sinkt der Siedepunkt allmählich von 200° auf 172°. Die Chlorwasserstoffabspaltung ist alsdann beendigt und man hat den Aether der Brenzterebinsäure gewonnen.

Unter einem Druck von 12 mm siedet der γ-Chlorisocapronsäureäther ohne Zersetzung bei 88°.

Der bromirte Aether wurde seiner leichteren Zersetzlichkeit wegen nicht destillirt, sondern im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann analysirt. Die Chlorbestimmungen sowohl wie die Elementaranalysen ergaben für beide Ester mit der Theorie genau stimmende Zahlen.

Die Halogenatome müssen in diesen Körpern sehr locker gebunden sein, denn beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber scheiden sich bereits in der Kälte reichliche Mengen von Halogensilber ab. Die Analyse ergab, dass diese Zersetzung nach mehrstündigem Erwärmen auf 100° eine vollständige ist.

Es wird meine nächste Aufgabe sein, verschiedene andere Lactone und verwandte Körper in der angegebenen Richtung zu untersuchen.

Möglicherweise ist auch diese Reaction ebenso wie die Einführung von Halogenwasserstoffsäuren in den Lactonring nur innerhalb enger Grenzen und nicht bei allen Lactonen ausführbar, denn die Terebinsäure, welche sich von dem Isocaprolacton nur durch Mehrgehalt von einem Molekül Kohlensäure unterscheidet, lässt sich nach Angabe von Roser[1]) mit Alkohol und Salzsäure behandeln, ohne dass die Lactonbildung alterirt wird. Auch die Camphansäure[2]), das Lacton der Oxycamphersäure, verhält sich anders als das Isocaprolacton. Leitet man Salzsäure in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol, so bildet sich Camphansäureäthyläther, $C_{10}H_{13}O_4 . C_2H_5$, und nicht der Chlorcamphersäurediäthyläther, $C_{10}H_{13}ClO_4 . (C_2H_5)_2$. Dieses Verhalten der Camphansäure ist jedoch demjenigen der Camphersäure durchaus entsprechend.

Malaguti hat gezeigt, dass die Camphersäure mittelst Alkohol und concentrirter Schwefelsäure nicht in den Diäthyläther übergeführt wird, sondern dass die Reaction bei dem sauren Aether stehen bleibt. Ich habe mich davon überzeugt, dass der saure Camphersäureäthyläther auch durch Salzsäure und Alkohol weder in der Kälte noch in

[1]) Ann. Chem. Pharm. 220, 255.

[2]) Wreden, Ann. Chem. Pharm. 163, 334.

der Wärme vollständig ätherificirt werden kann und dass nur minimale Mengen des neutralen Aethers gebildet werden. Durch ein derartiges Verhalten der Camphersäure wird allerdings verständlich, warum es in der angegebenen Weise nicht gelingt, einen zweiten Aethylrest in die Camphansäure einzuführen; wir können daraus den Schluss ziehen, dass der Diäthyläther einer substituirten Camphersäure nicht leichter gebildet wird als der Diäthyläther der Camphersäure selbst.

Bonn, 4. März 1886.

114. J. U. Nef: Ueber die Chinontetracarbonsäure.

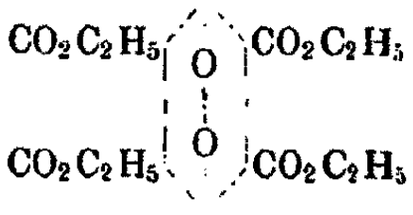
[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. März.)

In zwei früheren Mittheilungen[1]) habe ich Versuche beschrieben, welche in der Absicht angestellt waren zu Carbonsäuren des Benzochinons, besonders zu dem Chinon der Pyromellithsäure, zu kommen.

Während die Ueberführung der Dinitrodurylsäure in das entsprechende Chinon der Durylsäure leicht gelingt, ist die Ueberführung der Dinitropyromellithsäure in das entsprechende Chinon mit weit grösseren Schwierigkeiten verbunden. Behandelt man die Dinitropyromellithsäure oder deren Aethylester unter den verschiedensten Bedingungen mit reducirenden Mitteln, so erhält man niemals die Diamidoverbindung, sondern immer das früher beschriebene Azoderivat, oder, durch heftige Reduction unter Eliminirung des Stickstoffs, die freie Pyromellithsäure.

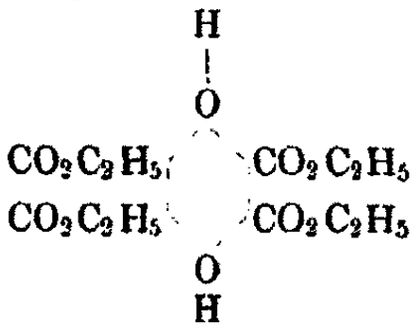
Dagegen lässt sich aus diesem Azokörper durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure der Aethylester der Chinontetracarbonsäure erhalten, welcher die Formel:



besitzt.

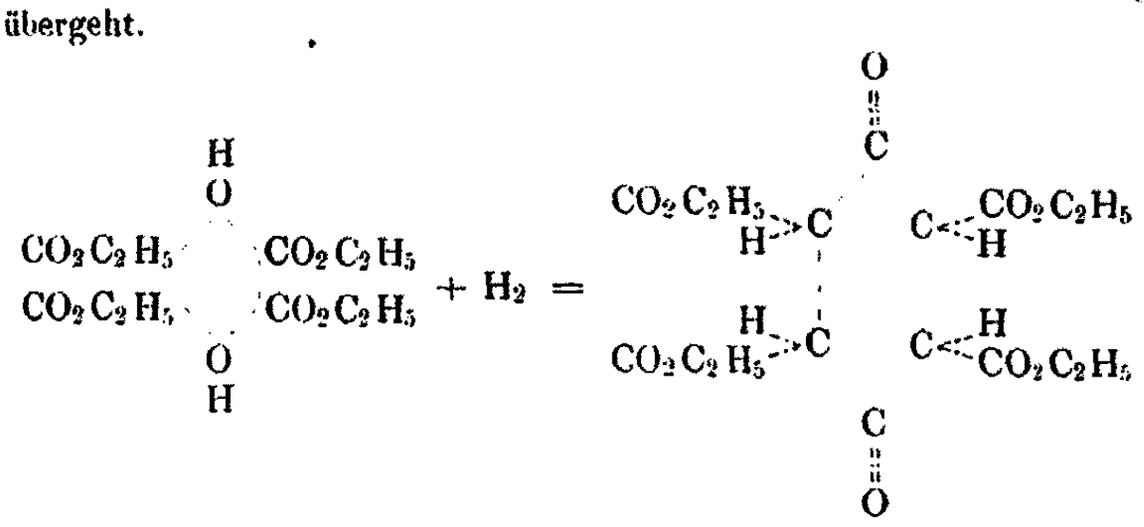
[1]) Diese Berichte XVIII, 2801, 3496.

Behandelt man die gelbe Lösung dieses Chinons in Eisessig mit Zinkstaub, so wird dieselbe sofort entfärbt unter Bildung des Hydrochinontetracarbonsäureesters:



Dieser Körper besitzt nun, wie im Folgenden gezeigt werden soll, die auffallendste Aehnlichkeit mit dem von Hermann [1]) entdeckten Chinondihydrodicarbonsäureester, welcher nach der letzten Untersuchung von v. Baeyer [2]) als Dioxyterephtalsäureester oder Hydrochinonparadicarbonsäureester aufgefasst werden muss.

Von grossem Interesse ist besonders das Verhalten des Hydrochinontetracarbonsäureesters gegen Reductionsmittel, indem derselbe ganz analog der Entstehung des Succinylobernsteinsäureesters aus dem Hydrochinonparadicarbonsäureester [2]) in ein vollständig reducirtes Benzolderivat — d. h. von einem tertiären in einen secundären Ring übergeht.



Die so entstandene Verbindung, Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester, ist in allen ihren Eigenschaften dem Succinylobernsteinsäureester täuschend ähnlich, und wird unter anderem bei der Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung glatt in den Hydrochinontetracarbonsäureester zurückgeführt.

Chinontetracarbonsäuretetraäthylester.

Löst man Azopyromellithsäureester in Salpetersäure (1.4), so entsteht bei gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade unter vorübergehender Dunkelfärbung eine gelbe Lösung und auf Zusatz von Wasser

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 327.
[2]) Diese Berichte XIX, 428.

fällt eine in prächtig gelben Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche der Chinontetracarbonsäureester ist. Die aus Alkohol umkrystallisirte und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 148—150°, und ergab bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

Ber. für $C_6O_2(CO_2C_2H_5)_4$		Versuch
C	54.55	54.66 pCt.
H	5.15	5.35 »

Der Körper, welcher eine chinongelbe Farbe besitzt, ist geruchlos und leicht unzersetzt sublimirbar und gehört unzweifelhaft zu den wahren Chinonkörpern. In verdünnter Kalilauge löst er sich beim Erwärmen mit gelber Farbe ohne Krokonsäure zu liefern, woraus in Uebereinstimmung mit Nietzki's[1]) neusten Versuchen folgt, dass die letztere mit der Chinonpyromellithsäure nicht identisch ist. In heissem Alkohol oder Aether löst er sich in beträchtlicher Menge auf: dagegen sehr wenig in kaltem. Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf diesen Körper in neutraler wie in saurer Lösung reducirend ein, so dass die Darstellung eines Oxims bis jetzt nicht möglich war.

Hydrochinontetracarbonsäureäthylester.

Zur Reduction des Chinontetracarbonsäureesters wurde die Substanz in Eisessig gelöst und unter gelinder Erwärmung Zinkstaub hinzugesetzt. Die gelbe Lösung verwandelt sich sofort in eine beinahe farblose Lösung, die eine prächtige rein blaue Fluorescenz zeigt.

Durch Zusatz von Wasser zur filtrirten Lösung fällt das Hydrochinonderivat in anscheinend farblosen Nadeln aus. Zur Reinigung wurde es aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 126—128° und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

Ber. für $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$		Versuch
C	54.27	54.62 pCt.
H	5.53	5.86 »

Hydrochinontetracarbonsäureester krystallisirt in hellgelben Nadeln, die einen bläulichen Schimmer besitzen. Bei sorgfältigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt er unzersetzt. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig unter Bildung von prächtig rein blau fluorescirenden Lösungen. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 293.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz mit gelber Farbe auf: durch concentrirte Natronlauge wird dagegen ein tief zinnoberroth gefärbtes Natriumsalz ausgeschieden, welches ebenfalls durch Natriumäthylat in ätherischer Lösung gebildet wird.

Beim Erwärmen tritt Verseifung ein und nach dem Ansäuern entzieht Aether eine farblose Substanz, die mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung giebt. Durch Salpetersäure (1.4) geht die Hydrochinonverbindung glatt zum entsprechenden Chinon über.

Dioxyterephtalsäureester giebt sehr ähnlich gefärbte Natriumsalze und mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Die Lösungen zeigen ebenfalls eine starke rein blaue Fluorescenz.

Paradiketomethylentetracarbonsäureäthylester.

Die Umwandlung von Hydrochinontetracarbonsäureester in ein Derivat des Hexamethylens — d. h. von einem tertiären in einen secundären Ring — gelingt leicht nach der bereits von v. Baeyer publicirten Methode[1]). Löst man Hydrochinontetracarbonsäureester in Alkohol und setzt viel Zinkstaub und dann concentrirte Salzsäure unter Umschütteln hinzu, so tritt sofort die Umwandlung ein, und es scheidet sich nach dem Abfiltriren und Zusatz von Wasser eine völlig farblose Verbindung in Nadeln oder Prismen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol leicht rein erhalten wird.

Die Substanz enthält Krystallwasser, welches über Schwefelsäure im Vacuum nicht entweicht, wohl aber bei 110°.

Die bei 110° getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 142° bis 144° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{10}H_{24}O_{10}$		Versuch
C	54.0	53.84 pCt.
H	6.0	6.1 »

Der Körper löst sich schwer nach dem Verlust an Krystallwasser in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff und zeigt in Lösung eine schwach blaue Fluorescenz.

Setzt man zu einer ätherischen Lösung der Substanz Natriumäthylat hinzu, so fällt zuerst ein farbloses Salz, und dann bei weiterem Zusatz von Natriumäthylat ein schwach rosa gefärbtes Salz.

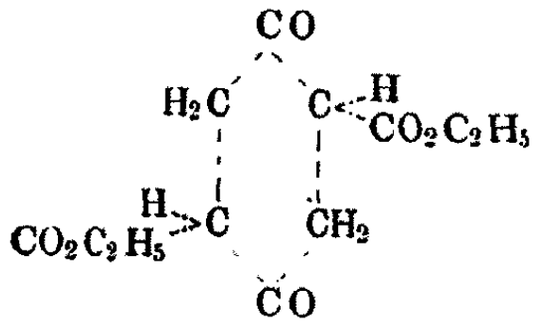
Die alkoholische Lösung der Substanz giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung.

Durch Brom wird die in Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz nach einigem Stehen in den Hydrochinontetracarbonsäureester zurückgeführt.

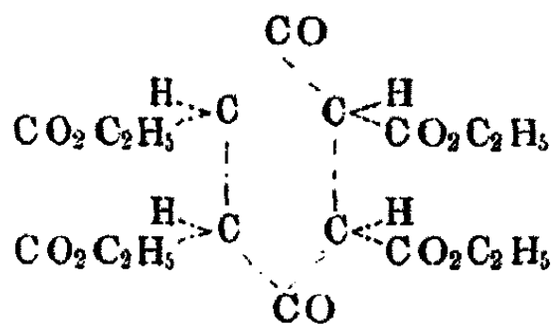
---

[1]) Diese Berichte XIX, 428.

In dem Verhalten gegen Natriumäthylat und gegen Eisenchlorid, sowie auch in der schwach blauen Fluorescenz seiner Lösungen und in der Ueberführung durch Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung zu Hydrochinonparadicarbonsäureester zeigt der Succinylobernsteinsäureester die auffallendste Aehnlichkeit mit obigem Paradiketohexamethylentetracarbonsäureester, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass letzterer nichts anderes ist, als der Aether der Dicarbonsäure der Succinylobernsteinsäure:



Succinylobernsteinsäureäther,



Paradiketohexamethylentetracarbonsäureäther.

115. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. März.)

Von den Nitrosubstitutionsproducten des Brucins ist bis jetzt nur das von Claus [1]) und Röhre dargestellte Dinitrobrucin bekannt, welches entweder durch Einleiten von salpetriger Säure oder durch Eintröpfeln von concentrirter Salpetersäure in eine alkoholische Brucinlösung erhalten wird. Im weiteren Sinne wird zu diesen Substitutionsproducten des Brucins das von Strecker [2]) näher untersuchte Kakothelin gezählt, welches entsteht, wenn man concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) auf wasserfreies Brucin einwirken lässt, wobei unter Bildung eines Dinitrokörpers zu gleicher Zeit eine Oxydation vor sich gehen und ein Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5$ resultiren soll.

Zur näheren Charakterisirung dieser Körper als Nitroderivate sind bereits vielfache Versuche gemacht, dieselben in Amidokörper über-

[1]) Diese Berichte XIV, 765.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 91, 76.

zuführen, die aber alle ein ungünstiges Resultat ergaben. Die entstandenen Producte erwiesen sich so unbeständig, dass von einer Analyse derselben abgesehen werden musste. Nachdem ich mich anfangs vergeblich bemüht hatte, das Dinitrobrucin im krystallinischen Zustande zu erhalten, um so vielleicht ein für den Amidirungsversuch tauglicheres Product zu erzielen, unternahm ich es auf einem anderen Wege, ein beständigeres Nitroderivat darzustellen.

Zu diesem Zweck nitrirte ich direct das Jodmethylbrucin, welches, nach der Darstellung einmal aus Wasser umkrystallisirt, zur Verwendung gelangte. Dasselbe wurde, nachdem es auf dem Wasserbade getrocknet worden war, in der 8—10fachen Menge absoluten Alkohols fein zertheilt und darauf zu letzterem in der Siedehitze so lange concentrirte Salpetersäure hinzugesetzt, bis sich das Jodmethylbrucin unter Gasentwicklung aufgelöst hatte. Nach beendigter Reaction trübte sich die Flüssigkeit plötzlich. Es entstand unter Absonderung eines braunen Harzes eine klare, rothbraune Lösung, aus der sich nach 12—24 Stunden gelbe Krystalle abschieden. Letztere wurden so viel wie möglich mechanisch vom Harze getrennt und zur weiteren Reinigung aus heissem Alkohol, dem so viel Salpetersäure hinzugefügt wurde, bis Lösung erzielt war, umkrystallisirt. Das so erhaltene Product bildete feine, biegsame, schön goldglänzenzende Nadeln, die in Alkohol und Aether schwer, dagegen in Wasser leicht löslich waren. Eine heisse, sehr concentrirte, wässrige Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte. Die Krystalle, auf Jod geprüft, ergaben, wie es zu erwarten war, ein negatives Resultat. Eine wässrige Lösung, mit Aetzalkalien versetzt, färbte sich beim Erwärmen unter Zersetzung des gelösten Körpers anfangs grün, später braun. Reductionsmittel, wie z. B. Zinnchlorür, riefen eine violette Färbung hervor, die entweder später ganz verschwand oder schwach gelblich wurde. Auf Zusatz von schwefligsaurem Natron und verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss zu einer wässrigen Lösung krystallisirten kleine, rhombische, violett gefärbte Blättchen aus, die in Aetzkalien mit blauer Farbe löslich waren.

Ganz ähnliche Farbenreactionen, wie die oben angeführten, geben auch das Dinitrobrucin und das Kakothelin, woraus geschlossen wurde, dass ein ähnliches Product vorliegen musste. Eine nähere Untersuchung ergab, dass ein salpetersaures Salz eines Mononitroderivates unter gleichzeitiger Abspaltung von Methyl entstanden war. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{26}N_4O_9$
C	54.48	54.98 pCt.
H	5.50	5.19 »
N	11.20	11.15 »

Nach dieser Analyse war der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig ausgefallen. Der Grund dieser Thatsache war der, wie sich bei der Darstellung des Platindoppelsalzes herausstellte, dass die Substanz trotz zweimaligen Umkrystallisirens noch nicht ganz rein war. Es wurde deswegen das Platindoppelsalz zur Analyse auf folgende Weise bereitet. Eine ziemlich concentrirte Auflösung des salpetersauren Salzes wurde mit kohlensaurem Natron erwärmt und darauf bis zur neutralen Reaction verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. In der so zubereiteten Lösung schied sich beim Kochen auf Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz in feinen, gelben Nadeln ab. Filtrirte man jetzt heiss ab, so blieben die etwaigen Verunreinigungen gelöst, die später beim Erkalten als Flocken ausfielen. Auf diese Weise gelang es, in kurzer Zeit ein reines, krystallinisches Product zu erzielen, während der Versuch, den unkrystallinischen Niederschlag, der direct durch Platinchlorid in einer Lösung des salpetersauren Salzes entstand, aus verdünnter Salzsäure umzukrystallisiren, sehr zeitraubend war und obendrein schwer zum Ziele führte.

Das Platindoppelsalz hatte folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $(C_{23}H_{26}N_3O_6Cl)_2PtCl_4$
C	42.78	42.95 pCt.
H	4.36	4.04 »
Pt	14.82	15.10 »

Die Abscheidung der Nitrobase aus dem salpetersauren Salze geschah durch kohlensaures Natron. Je nach der Concentration der Lösung wurden hierbei verschiedene Producte erhalten. Bei starker Concentration fiel die Nitrobase in feinen, gelben Nadeln aus, die wahrscheinlich wasserfrei waren und sich viel unlöslicher in Wasser zeigten als die Krystalle, welche sich bei geringerer Concentration absonderten.

Die auf diese oder jene Weise erhaltene Fällung wurde mit wenig Wasser ausgewaschen, da die Nitrobase zum Unterschiede vom Kakothelin verhältnissmässig leicht in Wasser löslich war, und darauf zur Trennung von dem noch etwa vorhandenen Fällungsmittel aus wässriger Lösung umkrystallisirt. Es schieden sich grosse, rubinrothe, prächtig ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems aus, die mit Wasser abgewaschen weiter untersucht wurden.

Auf Platinblech erhitzt, verpuffte die Nitrobase lebhaft. Bei der Feststellung des Schmelzpunktes trat bei 240° Verkohlung ein, ohne dass ein Schmelzen beobachtet wurde. Eine Analyse lieferte folgende Procentzahlen: C 62.58, H 6.14, N 9.52 pCt. Hieraus ging hervor, dass durch kohlensaures Natron aus dem Salze $C_{23}H_{26}N_2O_4(NO_2)NO_3$ keine Ammoniumhydroxylbase von der Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4(NO_2)OH$

abgeschieden worden war, weil sonst für Kohlenstoff als Procentzahl 60.39 gefunden sein müsste. Es lag insofern nahe, anzunehmen, dass bei der Nitrirung des Jodmethylbrucins das Jodmethyl, unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Mononitrobrucin, wieder abgespalten worden war. Mit dieser Anschauung stimmte auch das bei der Elementaranalyse erhaltene Resultat sehr gut überein,

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O_4$
C	62.58	62.86 pCt.
H	6.14	5.7 »
N	9.52	9.51 »

wenn auch der Versuch, das Jodmethylat des Monobrucins darzustellen, unter Bildung des im Wasser schwer löslichen, jodwasserstoffsauren Salzes, scheiterte, und ferner aus diesem Nitroderivat das Dinitrobrucin von Claus nicht erhalten werden konnte.

Als Krystallwassergehalt des Mononitrobrucins wurden $4H_2O$ gefunden. Gefunden 13.95, berechnet 14.09 pCt.

Darstellung des Amidobrucins.

Die Ueberführung des Mononitrobrucins in Amidobrucin geschah vermittelst Zinn und verdünnter Salzsäure in der Siedehitze. Nach beendigter Reaction wurde die heisse, meist gelblich gefärbte Flüssigkeit, um die Abscheidung des amorphen Zinndoppelsalzes zu verhindern, mit Wasser verdünnt, darauf in diese Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, und schliesslich das Schwefelzinn abfiltrirt. Das Eindampfen des erhaltenen Filtrats geschah unter stetigem Einleiten von Schwefelwasserstoff anfangs auf dem Drahtnetze, später auf dem Wasserbade, und zwar so lange, bis fast alle Salzsäure verjagt worden war. Aus der so entstandenen concentrirten Lösung krystallisirte nach einiger Zeit das salzsaure Salz der Amidobase in farblosen Prismen aus, die durch gleichzeitig gebildetes, grün gefärbtes Harz verunreinigt waren, wodurch die Reindarstellung des Salzes sehr mühsam wurde. Um letztere zu erreichen, wurden die gebildeten Krystalle mehrmals zwischen feuchtem Fliesspapier abgepresst und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt, nachdem vorher der Vorsicht halber nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet worden war, um die Abwesenheit des Zinns zu constatiren. Das so gereinigte Salz, welches immer noch etwas gefärbt war, gelangte zur Analyse, welche für das salzsaure Amidobrucin die Zusammensetzung $C_{23}H_{25}(NH_2)N_2O_4\,3HCl$ ergab.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}(NH_2)N_2O_4\,3HCl$
C	52.89	53.23 pCt.
H	6.23	5.78 »
N	7.8	8.10 »
Cl	20.36	20.51 »

Platinchlorid rief in der salzsauren Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag hervor, der sich bald verfärbte. Bei der Schmelzpunktbestimmung sinterte das Salz bei 250—251° etwas zusammen und verkohlte.

Als charakteristische Reactionen für das Amidobrucin seien folgende angeführt:

1. Eisenchlorid färbt dasselbe anfangs grün, später braun. (Sehr empfindliche Reaction.)

2. Eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumdichromat ruft eine rasch verschwindende blauviolette Färbung hervor, die mit der Strychninreaction (Kaliumdichromat und Schwefelsäure) zum Verwechseln ähnlich ist.

3. In concentrirter Salpetersäure löst sich Amidobrucin mit gelber Farbe, die durch Zinnchlorür carmoisinroth wird.

Die ersten beiden Farbenreactionen sind fast übereinstimmend mit denjenigen, welche Loebisch und Schoop[1]) für das Amidostrychnin angegeben haben. Was die Isolirung der freien, in Wasser leicht löslichen Base anbetrifft, so musste theils wegen Mangel an Material davon abgesehen werden, theils auch deswegen, weil dieselbe äusserst leicht zersetzlich zu sein schien.

Zum Schluss möchte ich noch kurz über die Einwirkung von Brom auf Mononitrobrucin berichten. Versetzte man eine Lösung des salpetersauren Salzes mit Salzsäure und fügte darauf in der Siedehitze genügend Bromwasser hinzu, so entstand unter schwachem Aufschäumen und Entwicklung des stechenden Geruches von Brompikrin eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die mit Zinnchlorür keine Farbenreaction mehr gab. Wurde diese Lösung eingedampft und zur Krystallisation hingestellt, so schieden sich allmählich kleine, weisse Krystalle aus, die mit Salpetersäure betupft farblos blieben. Leider stand augenblicklich noch kein genügendes Material zu Gebote, um darüber zu entscheiden, ob hier durch Eliminirung der Nitrogruppe nur ein Brombrucin entstanden war, welches bereits von Laurent[2]) dargestellt wurde, aber weder von Beckurts[3]) noch von mir bis jetzt erhalten werden konnte, oder ob ein anderes Zersetzungsproduct vorlag. Es wird daher diese Frage eine weitere Untersuchung zu beantworten haben.

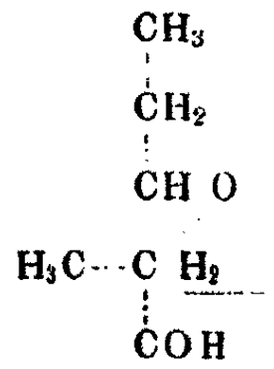
---

[1]) Monatsh. VI, 848.
[2]) Journ. 1847 48, 629.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1238.

116. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber eine neue Reihe von Chinolinderivaten.

(Eingegangen am 11. März.)

Lieben und Zeisel [1]) haben durch Condensation zweier Moleküle Propylaldehyd einen homologen Crotonaldehyd in folgender Weise erhalten:



In derselben Art verlaufen offenbar auch die Condensationen, die man mit normalem Butylaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol etc. vornimmt, wenigstens scheint es durch die Chinolinderivate, welche aus diesen (bisher allerdings noch nicht isolirten) Aldehyden dargestellt und in einer Reihe von Abhandlungen [2]) beschrieben worden sind, wahrscheinlich gemacht.

Diese Chinolinderivate haben das Gemeinsame, dass sie sämmtlich zwei aliphatische Seitenketten im Pyridinkerne enthalten und zwar die kürzere in der β-, die längere in der α-Stellung. Beispielsweise giebt obiger Aldehyd von Lieben und Zeisel mit Anilin und Salzsäure erhitzt ein α-Aethyl-β-methylchinolin.

Wenn es nun gelang, Homologe des Zimmtaldehyds darzustellen, welche in analoger Bildung eine aliphatische Seitenkette in der α-Stellung enthielten, so war mit diesen Aldehyden durch Condensation mit primären Aminen eine weitere Reihe von Chinolinderivaten vorauszusehen, welche alle in der α-Stellung des Pyridinkernes das Phenylradical, in der β-Stellung ein Radical der Fettreihe enthielten.

Solche Homologe des Zimmtaldehyds sind bisher noch nicht dargestellt worden, aber es bot sich hierzu der Weg in der Einwirkung von Propylaldehyd, normalem Butylaldehyd, Valeraldehyd etc. auf Benzaldehyd unter Zusatz von Natronlauge nach der Methode von Claisen.

Wir haben zunächst den α-Methylzimmtaldehyd dargestellt und mit diesem unter Zusatz von Anilin und Salzsäure den ersten Repräsentanten der angestrebten und oben näher bezeichneten Reihe von Chinolinderivaten erhalten.

[1]) Diese Berichte XVI, 786.
[2]) Diese Berichte XVII, 1714; XVIII, 3361 u. 3378.

α-Methylzimmtaldehyd, $C_6H_5 . CH=C<^{CH_3}_{COH}$.

Zur Darstellung dieses Aldehyds wurden 100 g reiner Benzaldehyd in einem Liter Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 Liter Wasser verdünnt und sofort 58 g Propionaldehyd und 70 g 10procentiger Natronlauge zugegeben. Die Reaction tritt alsbald ein unter Abscheidung eines dicken Oeles; nach 24 Stunden ist dieselbe zu Ende. Um das Absitzen des Oeles zu erleichtern, wurde mit Essigsäure angesäuert, die wässrige Lösung sodann abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherrückstände wurden mit dem Oele vereinigt und das Ganze der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen.

Der bei 100 mm Druck unter 130° übergehende Antheil bestand grösstentheils aus unverändertem Benzaldehyd, der als solcher durch die Analyse seiner characteristischen Phenylhydrazinverbindung identificirt wurde.

Um aus dem höher siedenden Antheil den α-Methylzimmtaldehyd zu isoliren, behandelten wir denselben mit saurem schwefligsaurem Natron, zersetzten die Sulfitverbindung mit Soda und reinigten den Aldehyd durch Destillation im luftverdünnten Raum.

Bei 100 mm Druck ging bei 150°, wie die nachfolgende Analyse zeigt, ziemlich reiner Aldehyd über.

0.2156 g Substanz gaben 0.6460 g Kohlensäure und 0.1430 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O$		Gefunden
C	82.19	81.72 pCt.
H	6.85	7.35 »

Der α-Methylzimmtaldehyd ist ein hellgelbes Liquidum, dessen Geruch dem des Zimmtaldehyds ganz ähnlich ist; er reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich sowohl mit Natriumdisulfit als auch mit Phenylhydrazin. Letztere Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, platten Nadeln, die bei 137° schmelzen.

0.2075 g Substanz gaben bei 713 mm Bar. und 19° 23 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$		Gefunden
N	11.87	11.99 pCt.

Oxydation des α-Methylzimmtaldehyds.

Wenn der eben beschriebene homologe Zimmtaldehyd die von uns angegebene Formel besass, so musste er bei der Oxydation α-Methylzimmtsäure geben, eine Säure, die schon unter dem Namen »Phenyl-

crotonsäure« von Perkin[1]), sowie von Conrad und Hodgkinson[2]) beschrieben worden ist.

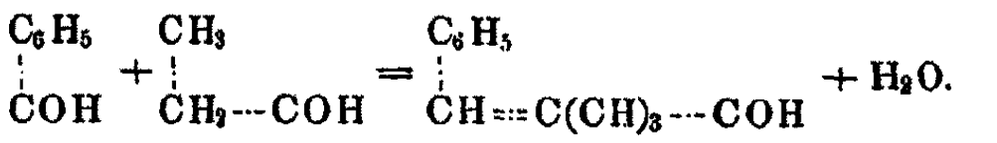
Zu dem Ende wurde der Aldehyd mit Silberoxyd in verdünnter alkoholischer Lösung einige Tage im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Es entstand hierbei eine Säure, welche zur Isolirung in das schwerlösliche Barytsalz übergeführt, mit Salzsäure wieder frei gemacht und durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol rein erhalten wurde.

Sie krystallisirte in langen, farblosen Nadeln, die glatt bei 82° schmolzen.

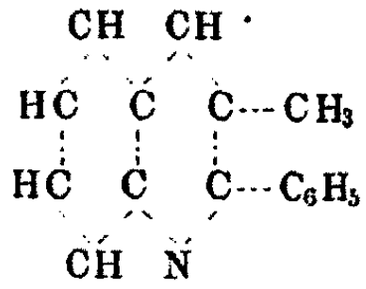
0.2755 g Substanz gaben 0.7490 g Kohlensäure und 0.1590 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$		Gefunden
C	74.07	74.15 pCt.
H	6.18	6.41 »

Die Säure ist nach ihren Eigenschaften und ihrem Schmelzpunkt in der That identisch mit der Phenylcrotonsäure der oben genannten Forscher. Die Einwirkung des Propionaldehyds auf den Benzaldehyd lässt sich daher nach folgender Gleichung formuliren:



α-Phenyl-β-methylchinolin,



Der α-Methylzimmtaldehyd musste beim Erwärmen mit Anilin und Salzsäure das überschriebene Homologe des α-Phenylchinolins geben. Zur Darstellung desselben liess sich der rohe Aldehyd verwenden, wie er bei der Destillation im luftverdünnten Raume nach Entfernung des Benzaldehydes zurückbleibt. 40 g desselben wurden zu einem Gemische von 25 g Anilin und 25 g conc. Salzsäure gegeben und die Mischung in einem offenen Kolben im Schwefelsäurebade während 4 Stunden auf 200° erhitzt. Die resultirende dunkelbraune Masse löste sich in wenig salzsaurem Alkohol und beim allmählichen

[1]) Jahresber. 1877, 789.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 193. 310.

Verdünnen der Lösung mit Wasser fielen grosse Mengen von Harz aus, deren Abscheidung durch anhaltendes Schütteln sich beschleunigen liess. Die abgegossene hellgelbe Lösung wurde mit Aetznatron versetzt und die ausfallenden Basen mit Aether aufgenommen. In der wässrigen, alkalischen Lösung blieb ein Körper zurück, über den später berichtet werden soll. Die Aetherauszüge wurden nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels gesammelt und fractionirt. Der von 250° an übergehende, dickflüssige Antheil wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Natriumnitrit versetzt, aufgekocht und dann von den abgeschiedenen Harzmassen abfiltrirt. Die mit Alkali wieder freigemachte und mit Aether ausgezogene Base führten wir zur Reinigung in das schwer lösliche Pikrat über, schieden dieselbe nochmals ab und destillirten sie zum zweiten Male. Wir erhielten so ein dickes Oel, welches indess bei mehrtägigem Stehen krystallinisch erstarrte. Schon geringe Beimengungen von Verunreinigungen verhindern die Krystallisation. Die Base wurde endlich scharf abgepresst und aus wenig Petroleumäther umkrystallisirt.

Sie krystallisirt in concentrisch verwachsenen, farblosen Prismen, die bei 52—53° schmelzen und nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem rhombischen Systeme angehören[1]). Sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. Beim Erhitzen riecht sie stechend und destillirt erst über 300°.

0.2440 g Substanz gaben 0.7865 g Kohlensäure und 0.1355 g Wasser.

0.2315 g Substanz gaben bei 20° und 704 mm B. 14 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{13}N$		Gefunden
C	87.67	87.90 pCt.
H	5.94	6.17 »
N	6.39	6.43 »

Die Base ist in Salz- und Schwefelsäure leicht löslich.

Platindoppelsalz. Wird eine verdünnte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Doppelsalz sehr bald als krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe löst sich in der stark salzsauren Mutterlauge beim Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten in rothgelben Blättchen.

0.3285 g Substanz gaben 0.0750 g Platin.

Ber. für $(C_{16}H_{13}N\,HCl)_2\,PtCl_4$		Gefunden
Pt	22.95	22.83 pCt.

Pikrinsaures Salz. Dasselbe scheidet sich sofort in Form gelber Blättchen ab, wenn die alkoholische Lösung der Base und Pikrin-

[1]) Näheres wird in Groth's Zeitschr. f. Kr. publicirt werden.

säure zusammengegossen werden. Es löst sich sehr schwer in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in grossen gelben Blättern ab, die bei 202° schmelzen.

0.2245 g Substanz gaben bei 23° und 701 mm B. 27 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{22}H_{16}N_4O_7$		Gefunden
N	12.50	12.56 pCt.

Das chromsaure Salz krystallisirt aus sehr verdünnter Lösung in rothen Prismen.

Diesen Eigenschaften nach ist die Base verschieden von dem Flavolin von Ch. Rudolph und O. Fischer[1]), welches ein α-Phenyl-γ-methylchinolin ist, sowie von dem γ-Phenylchinaldin, welches R. Geigy und W. Koenigs[2]) dargestellt haben. Seiner Bildungsweise nach kann kein Zweifel herrschen, dass es als α-Phenyl-β-methylchinolin aufzufassen ist.

Nebenproduct bei der Darstellung des α-Phenyl-β-methylchinolins.

Wie bereits erwähnt, bleibt beim Ausschütteln der Rohbase mit Aether ein Körper in geringer Menge in der wässerigen, alkalischen Lösung zurück. Derselbe wurde aus der durch Erhitzen vom Aether befreiten Flüssigkeit durch Aussalzen in Form feiner Nädelchen gefällt und nach dem Abfiltriren und Trocknen durch Auflösen in absolutem Alkohol vom Kochsalz möglichst getrennt. Aus heissem, mit etwas Alkohol versetzten Benzol krystallisirte die Substanz in farblosen Nadeln, die starken Gehalt an Chlor zeigten, welches durch salpetersaures Silber herausgenommen werden konnte. Der Körper, der übrigens nicht vollkommen frei von Kochsalz zu erhalten war, erwies sich als leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Zur Analyse wurde er in das Platindoppelsalz verwandelt, das zuerst amorph ausfiel, in kurzer Zeit aber in federförmige Kryställchen überging. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° kein Wasser.

0.3455 g Substanz gaben 0.0725 g Platin.
0.3135 » » » 0.2875 » Chlorsilber.
0.2435 » » » 0.4415 » Kohlensäure, 0.0915 g Wasser.

Diese Zahlen weisen auf eine Formel $(C_{19}H_{17}N_1HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	49.16	49.45 pCt.
H	3.88	4.17 »
N	3.02	— »
Cl	22.97	22.65 »
Pt	20.97	20.98 »

[1]) Diese Berichte XV, 1500. [2]) Diese Berichte XVIII, 2400.

Ueber die Constitution dieses Nebenproducts haben wir allerdings Vermuthungen, versagen es uns aber zunächst dieselben auszusprechen. Wir bemerken nur, dass sich unter gleichen Verhältnissen ein analoges Nebenproduct bei der Darstellung von α-Phenylchinolin bildet, über welches demnächst von anderer Seite berichtet werden wird. Der Charakter der Verbindung ist der einer Ammoniumbase.

Von Schülern des hiesigen Laboratoriums werden eben Condensationen des Benzaldehyds mit den zugänglichen Aldehyden der Fettreihe (norm. Buthylaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol) vorgenommen, um mit diesen homologen Zimmtaldehyden zu einer grösseren Zahl von Gliedern dieser neuen Reihe von Chinolinderivaten zu gelangen, welche sämmtlich das Phenylradical in der α-Stellung, das aliphatische Radical in der β-Stellung im Pyridinkerne enthalten werden.

m-Nitro-α-methylzimmtaldehyd [1]),

$$C_6^1H_4(N^2O_2) \text{---} CH \text{=} C(CH_3) \text{=} COH.$$

Die Darstellung dieser Verbindung interessirte uns deshalb, weil wir von ihr aus in erster Linie zu einem Isomeren des Flavanilins und weiterhin zu Homologen der früher von uns beschriebenen Dichinolyline [2]) zu gelangen hofften. Der Körper wurde in analoger Weise erhalten, wie früher [3]) der *m*-Nitrozimmtaldehyd.

100 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden in 2 L Alkohol gelöst, die Lösung mit 4 L Wasser verdünnt, durchgeschüttelt und sofort mit 40 g Propionaldehyd und 70 g 10procentiger Natronlauge versetzt. Bleibt nun die Mischung sich selbst überlassen, so färbt sie sich allmählich graubraun und nimmt eine milchige Beschaffenheit an. Alsbald aber fängt die amorphe Ausscheidung zu krystallisiren an und nach Verlauf von 12 Stunden ist die Flüssigkeit mit centimeterlangen Krystallen des *m*-Nitro-α-methylzimmtaldehydes erfüllt. Diese werden abgesaugt, etwas mit Wasser nachgewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise den Aldehyd beinahe vollkommen rein. Eine geringe Menge öliger Beimischung bleibt in Alkohol gelöst; dieselbe findet sich auch in der wässerigen Mutterlauge. Die Ausbeute an *m*-Nitro-α-methylzimmtaldehyd beträgt über 60 pCt. der Theorie.

Der *m*-Nitro-α-methylzimmtaldehyd krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen Prismen, die bei 83° schmelzen. Dieselben sind leicht

---

[1]) Wir sind eben daran, durch directes Nitriren des α-Methylzimmtaldehyds zum Para- und Orthoderivat zu gelangen.

[2]) Diese Berichte XVIII, 483.

[3]) Diese Berichte XVIII, 1900.

löslich in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in heissem Wasser. Aus letzterem scheiden sich beim Erkalten farblose, feine Nadeln ab.

0.2935 g Substanz gaben 0.6755 g Kohlensäure und 0.1295 g Wasser.

0.2425 g Substanz gaben bei 20° und 716 mm B. 17 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{10}H_9NO_3$		Gefunden
C	62.83	62.77 pCt.
H	4.71	4.90 »
N	7.33	7.59 »

Der Aldehyd reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin. Letztere Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, goldgelben Nadeln, die bei 135° schmelzen und sich am Lichte roth färben.

0.2105 g Substanz gaben bei 20° und 716 mm B. 29.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_2$		Gefunden
N	14.95	15.07 pCt.

Das Anilid ist ein Oel, dessen salzsaures Salz aus heissem, wässerigem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt.

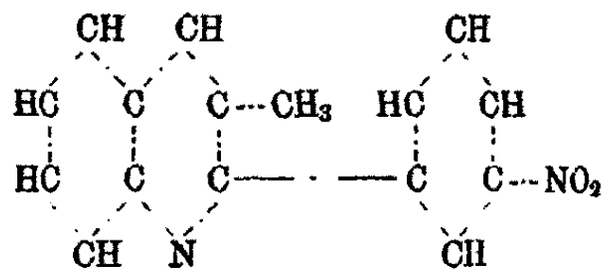
Es entsteht, wenn eine Mischung von Anilin und *m*-Nitro-*α*-phenylzimmtaldehyd längere Zeit steht; so scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper ab, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt in Form gelber Nädelchen erhalten wird, die bei 170° schmelzen.

0.2515 g Substanz gaben bei 708 mm B. und 22° 28.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)\cdots CH = C(CH_3)\cdots CH(NHC_6H_5)_2$	Gefunden
N	11.69	11.99 pCt.

Der *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyd wird von Zinn und Salzsäure energisch angegriffen; über die sich hierbei ergebenden Producte werden wir nächstens berichten.

m-Nitro-*α*-phenyl-*β*-methylchinolin,



Zur Darstellung dieser Base wurden 40 g Anilin mit 50 g concentrirter Salzsäure versetzt, zu dem Salze 50 g *m*-Nitromethylzimmt-

aldehyd gegeben und das Gemisch 4—5 Stunden im offenen Kolben in einem Schwefelsäurebade auf 170—180° erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wurde in salzsaurem Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt, wobei dunkele Harzmassen ausfielen, die von denselben abgegossene Lösung sodann mit Aetznatron übersättigt, die abgeschiedenen Basen mit Aether aufgenommen und der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand in Schalen mehrere Tage stehen gelassen, worauf ein Theil des *m*-Nitro-α-phenyl-β-methylchinolins auskrystallisirte. Nach dem Anrühren mit etwas Aether liess sich der anhängende Syrup absaugen und die Base durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen. Den Rest der Base bekamen wir in folgender Weise: der abgesaugte Syrup wurde vom Aether befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser verdünnt, die Lösung vom Harze abgegossen und mit essigsaurem Natron versetzt. Es fiel neben Harz noch vorhandenes *m*-Nitrophenylmethylchinolin nieder, worauf die wässerige Lösung nach einigem Stehen abgegossen und der Rückstand mit wenig Aether digerirt wurde. Die Schmieren gingen in Lösung und zurück blieb die rohe Base, die wie oben gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug nur 5 g.

Um den Körper analysenrein zu erhalten wird er am Besten in Benzol aufgenommen, die Lösung vorsichtig mit Petroleumäther versetzt, die schwach gelbgefärbte Lösung von den ausgefallenen Verunreinigungen abgegossen und die nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels nahezu rein zurückbleibende Base schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das *m*-Nitrophenylmethylchinolin krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, die bei 145° schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und in Benzol, schwer löslich in Aether und Petroleumäther.

0.2535 g Substanz gaben 0.6745 g Kohlensäure und 0.1130 g Wasser.

0.2145 g Substanz gaben bei 18° und 718 mm B. 20.5 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C	72.72	72.56 pCt.
H	4.55	4.95 »
N	10.61	10.45 »

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in concentrisch verwachsenen kurzen Prismen. Dasselbe ist in Folge von Zersetzung unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

Platindoppelsalz. Wird eine heisse, salzsaure Lösung in wässerigem Alkohol mit Platinchlorid versetzt, so fällt beim Erkalten das Doppelsalz in langen Nadeln aus.

0.3545 g Substanz verloren bei 120° 0.015 g Wasser.
0.3590 g Substanz gaben 0.0715 g Platin.
0.3740 g Substanz gaben 0.0750 g Platin.

	Berechnet für $(C_{15}H_{12}N_2O_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden	
H_2O	3.69	4.22	— pCt.
Pt	19.89	19.92	20.05 »

m-Amido-*α*-phenyl-*β*-methylchinolin.

Das *m*-Nitro-*α*-phenyl-*β*-methylchinolin wird von Zinn und concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade sehr leicht zur Amidobase reducirt. Wird nach dem Entzinnen der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallbildung eingedampft, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz in röthlich gefärbten, glänzenden Prismen. Dasselbe ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure vollkommen rein.

Versetzt man die wässerige Lösung desselben mit Ammoniak, so fällt die freie Base harzartig aus und wird in diesem Zustande sehr leicht von Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt dieselbe als dicker Syrup, der beim Zusammenbringen mit einem Krystallfragment des *α*-Phenyl-*β*-methylchinolins krystallinisch erstarrt. Aus einer warmen Lösung in wässerigem Alkohol krystallisirt die Base beim Stehen in Prismen, die bei 115° schmelzen. Die feste Substanz ist in Alkohol und Benzol sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslich. Charakteristisch ist die geringe Neigung zu krystallisiren.

0.2300 g Substanz gaben 0.6915 g Kohlensäure und 0.1280 g Wasser.
0.2490 g Substanz gaben bei 22° und 720 mm B. 27 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
C	82.05	81.99 pCt.
H	5.99	6.18 »
N	11.96	11.70 »

Die Base ist zweisäurig. Die neutralen Salze sind farblos, die basischen gelb gefärbt, aber ohne Färbevermögen, wie auch die basischen Salze des *m*-Amidophenylchinolins, welche wir früher[1]) beschrieben haben.

Neutrales salzsaures Salz. Dasselbe krystallisirt rein in gelblich gefärbten, glänzenden Prismen, die in Wasser (mit gelber Farbe) leicht, in kalter verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Es

[1]) Diese Berichte XVIII, 1904.

enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° ohne Salzsäureverlust abgiebt.

0.4655 g Substanz gaben 0.3880 g Chlorsilber.

1.1765 g Substanz verloren 0.1265 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	10.50	10.75 pCt.
Cl	20.69	20.59 »

Platindoppelsalze. Wird eine mit Eiswasser gekühlte, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der sich nach Verlauf mehrerer Stunden in rautenförmige, orange Täfelchen verwandelt. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

0.4695 g Substanz gaben 0.1335 g Platin.

0.6320 g Substanz verloren 0.0335 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	5.21	5.37 pCt.
Pt	28.62	28.43 »

Wird hingegen eine heisse, verdünnte Lösung des Salzes mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ebenfalls ein amorpher Niederschlag, der aber in die concentrisch verwachsenen, hellgelben Blättchen des wasserfreien Salzes übergeht.

0.508 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.1565 g Platin.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	30.23	30.89 pCt.

Das *m*-Amido-*α*-phenyl-*β*-methylchinolin ist isomer mit dem Flavanilin, aber im Gegensatz zu diesem kein Farbstoff. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich von einander durch die Stellung der Methylgruppen im Pyridinkerne und noch dadurch, dass die Nitrogruppe im Phenylreste bei uns sich in der Metastellung, im Flavanilin aber nach neueren Untersuchungen[1]) in der Parastellung befindet.

Wir sind eben daran das entsprechende Chinolinderivat aus dem *p*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyd darzustellen und erwarten so einen dem Flavanilin ähnlichen Farbstoff zu erhalten, wenn nicht so würde die farbstoffgebende Natur des Flavanilins auf der Stellung des Methyls beruhen, was uns aber nicht wahrscheinlich erscheint.

Das Flavanilin lässt sich bekanntlich nicht reduciren, wenn wir auch die von den Entdeckern dieser Verbindung für dieses Unvermögen angeführten Gründe als unzutreffend bezeichnen mussten[2]). Das Isomere des Flavanilins lässt sich dagegen ganz leicht reduciren; nur ist wie sich in Folgendem zeigen wird das Reductionsproduct von sehr

[1]) Sitzungsb. d. k. Akademie d. Wissenschaften 15, 327.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1910.

unerquicklichen Eigenschaften. Weder es selbst noch seine Salze, noch auch das Jodmethylat sind krystallisirt zu erhalten. Es sind mehr oder weniger gelb gefärbte syrupöse Körper.

In der Acetylverbindung gelang es uns jedoch eine krystallisirte, der Analyse zugängliche Substanz zu gewinnen.

m-Amido-α-phenyl-β-methylhydrochinolin.

Das *m*-Amido-α-phenyl-β-methylchinolin wird auf dem Wasserbade von Zinn und concentrirter Salzsäure im Verlaufe von 2—3 Stunden zur Hydrobase reducirt. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates hinterbleibt das salzsaure Salz der Base als Syrup, der bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Ebensowenig gelang es mit Schwefelsäure und Pikrinsäure krystallinische Salze zu erhalten. Wird die freie Hydrobase durch Ammoniak aus dem salzsauren Salze abgeschieden und mit Aether aufgenommen, so hinterbleibt sie nach Entfernung des Letzteren als dicke Masse, die analog dem *m*-Amidophenylhydrochinolin ammoniakalische Silberlösung reducirt und mit Platinchlorid und Chromsäure sofort dunkelfarbige, amorphe Niederschläge erzeugt.

Da auch die freie Base nicht krystallisirt zu erhalten war, so führten wir dieselbe durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ihr Diacetylderivat über. Nach Zerstörung des unveränderten Anhydrids durch Kochen mit Wasser, erstarrte das ungelöst gebliebene Oel beim Stehen krystallinisch. Durch mehrmahliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir das Diacetylproduct in farblosen, dünnen Prismen, die bei 178° schmolzen und in Säuren unlöslich waren.

0.2425g Substanz gaben 0.6585g Kohlensäure und 0.1540g Wasser

0.2425g Substanz gaben bei 697 mm B. und 21° 20.5 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2(COCH_3)_2$		Gefunden
C	74.54	74.06 pCt.
H	6.83	7.05 »
Pt	8.69	8.85 »

München, Laborat. d. königl. techn. Hochschule.

117. Friedrich Stolz: Ueber die Jodpropargylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. März.)

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen über die Jodpropargylsäure habe ich noch einige halogensubstituirte Acrylsäuren dargestellt, deren Beschreibung ich hiermit unserer ersten Mittheilung (diese Berichte XVIII, 2282) nachtrage.

Bromjodacrylsäure, $C_3JBrH_2O_2$.

Wie wir (l. c.) gezeigt haben, erhält man durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Jodpropargylsäure eine Bromjodacrylsäure, welche mit der von Hill[1]) aus Brompropargylsäure mittelst Jodwasserstoff dargestellten Bromjodacrylsäure nicht identisch ist. Ich habe nun eine dritte von diesen beiden verschiedene Bromjodacrylsäure dargestellt durch Anlagern von Bromjod an Propargylsäure. Zu ihrer Darstellung kocht man Propargylsäure mit einer ätherischen Lösung von Bromjod in geringem Ueberschuss über die berechnete Menge etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler. Der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand wird durch schweflige Säure von dem nicht gebundenen Halogen befreit und aus Aether krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle werden zwischen Filtrirpapier gepresst und in heissem Wasser aufgelöst; diese Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die Säure ist leicht löslich; sie scheidet sich aus heissem Wasser als Oel ab und krystallisirt nach dem Verdunsten des Wassers. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist diese Bromjodacrylsäure leicht löslich, weniger leicht in Ligroïn. Aus Wasser krystallisirt, zeigte sie den Schmelzpunkt 71°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_3JBrH_2O_2$
$AgJ + AgBr$	152.16	152.70 pCt.
$J + Br$	74.68	74.72 »

Es sind also drei verschiedene Bromjodacrylsäuren bekannt:

1. Säure aus $CBr{\equiv}C{-}CO_2H + JH$, Schmp. 110° (Hill)
2. » » $CJ{\equiv}C{-}CO_2H + BrH$, » 96°
3. » » $CH{\equiv}C{-}CO_2H + JBr$, » 71°

[1]) Amer. chem. Journ. 3, 175, und diese Berichte XII, 660.

Was nun die Constitution dieser Bromjodacrylsäuren betrifft, so sind folgende drei Fälle möglich:

I. $CJBr{=}CH{-}CO_2H$.
II. $CJH{=}CBr{-}CO_2H$.
III. $CBrH{=}CJ{-}CO_2H$.

Bei der Addition von Bromwasserstoff zu Jodpropargylsäure kann sich sowohl die Säure I als auch II bilden, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Brompropargylsäure Säure I oder III. Bei der Anlagerung von Bromjod zu Propargylsäure endlich ist sowohl die Bildung der Säure II als der Säure III möglich. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die aus Jodpropargylsäure mittelst Bromwasserstoff dargestellte Säure in alkoholischer Lösung mit Bromsilber einige Stunden gekocht, um das Jod durch Brom zu ersetzen und die Säure in Dibromacrylsäure überzuführen. Diese Lösung wurde dann abfiltrirt, zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure zeigte auch den der bekannten α-β-Dibromacrylsäure, $CBrH{=}CBr{-}CO_2H$, zukommenden Schmelzpunkt von 85°. (Leider reichte die Substanz nicht zu einer Analyse.) Es muss also der aus Jodpropargylsäure und Bromwasserstoff erhaltenen Säure die Constitution II, $CJH{=}CBr{-}CO_2H$, zukommen, und die von Hill dargestellte muss, da sie nicht identisch ist mit der aus Propargylsäure und Bromjod dargestellten Bromjodacrylsäure, die Constitution I besitzen. Somit ist anzunehmen, dass beim Anlagern von Jodwasserstoff an Brompropargylsäure das Jod in die β-Stellung, und beim Anlagern von Bromwasserstoff an Jodpropargylsäure das Brom in die α-Stellung tritt. Die Thatsache, dass bei der Addition von Jodwasserstoff an Jodpropargylsäure das Jod in die β-Stellung geht und dass sie so entstehende β-Dijodacrylsäure höher schmilzt (Schmp. 133°) als die α-β-Dijodacrylsäure (Schmp. 106°),[1]) spricht ebenfalls dafür, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Brompropargylsäure sich die Säure I bildet, welche einen höheren Schmelzpunkt (110°) hat als die aus Jodpropargylsäure mittelst Bromwasserstoff erhaltene Bromjodacrylsäure vom Schmelzpunkt 96°. Da bei der Addition von Bromwasserstoff zu Brompropargylsäure die α-β-Dibromacrylsäure, $CHBr{=}CBr{-}CO_2H$,[2]) entsteht, so ist dies ein weiterer Beweis für die Annahme, dass sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Jodpropargylsäure die Säure II, $CHJ{=}CBr{-}CO_2H$, bildet, dass also hier das Brom ebenfalls in die α-Stellung eintritt.

Es bleibt dann für die dritte Säure aus Propargylsäure und Bromjod nur die Formel III, $CHBr{=}CJ{-}CO_2H$, übrig.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2284.
[2]) Diese Berichte XII, 660.

So glatt und leicht sich Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zu Jodpropargylsäure addiren, so wenig findet eine Einwirkung von Chlorwasserstoff weder auf die freie Säure noch auf den Aethyläther statt. Es gelang nicht, durch Auflösen von Jodpropargylsäure in gesättigter Salzsäure, noch durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Jodpropargylsäure mit Chlorwasserstoff eine Chlorjodacrylsäure zu erhalten; ebenso wenig trat eine Reaction ein, als eine alkoholische Lösung von Jodpropargylsäureäther mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Und als in eine alkoholische Lösung von Jodpropargylsäure Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde, bildete sich nur Jodpropargylsäureäther, aber kein Chlorjodacrylsäureester. Die nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltenen Krystalle schmolzen bei 78°, und eine Halogenbestimmung ergab für Jodprogargylsäureester stimmende Zahlen.

Da sich auf diese Weise keine Chlorjodacrylsäure erhalten liess, so wurde versucht, eine solche Säure durch Addition von Chlorjod zu Propargylsäure darzustellen.

Chlorjodacrylsäure, $C_3JClH_2O_2$.

Eine ätherische Lösung von Propargylsäure wurde mit einem geringen Ueberschuss einer Lösung von Chlorjod in Aether einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das dazu nöthige Chlorjod wurde nach der von Bunsen [1]) angegebenen Methode dargestellt durch Auflösen einer berechneten Menge Jod in Königswasser und Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Aether. Die ätherische Lösung von Chlorjod wurde einige Male durch Schütteln mit Wasser gewaschen und dann mit der Propargylsäurelösung versetzt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Product wurde mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Chlorjodacrylsäure in strahlenartig gruppirten Krystallen von schönem Perlmutterglanze, welche in allen Lösungsmitteln leicht löslich sind, etwas weniger leicht in Ligroïn. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 72°. Eine Halogenbestimmung gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_3JClO_2H_2$
$AgJ + AgCl$	162.68	162.82 pCt.
$J + Cl$	69.79	69.78 »

Welche Constitution dieser Säure zukommt, ob $CHJ{=}CCl{-}CO_2H$ oder $CHCl{=}CJ{-}CO_2H$, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden.

Dijodchloracrylsäure, $C_3J_2ClO_2H$.

Eine Lösung von Chlorjod in Aether, dessen Bereitungsweise oben angegeben wurde, wird mit ebenfalls in Aether gelöster Jodpro-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 84, 8.

pargylsäure etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann mit schwefliger Säure geschüttelt, bis das überschüssige Chlorjod zersetzt ist, und die ätherische Lösung verdunstet. Die so erhaltene Säure wird aus heissem Wasser, aus dem sie sich zuerst als Oel abscheidet, umkrystallisirt. Aus Wasser krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, die sich am Lichte rosa färben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143°. In Ligroïn und in kaltem Wasser ist die Dijodchloracrylsäure ziemlich schwer löslich, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. Bei einer Halogenbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_3J_2ClO_2H$
AgCl + AgJ	170.98	171.14 pCt.
Cl + J	80.66	80.74 »

Ueber die Constitution dieser Dijodchloracrylsäure lässt sich nichts Bestimmtes sagen, aber es ist wahrscheinlich, dass das Jod des Chlorjods auch hier in die β-Stellung tritt, wie bei der Addition von Jodwasserstoff zu Jodpropargylsäure β-Dijodacrylsäure[1]) entsteht und bei der Einwirkung von Bromjod auf Jodpropargylsäure sich die α-Brom-β-dijodacrylsäure, $CJ_2{=}CBr{-}CO_2H$,[2]) bildet — es ist also wahrscheinlich, dass der aus Jodpropargylsäure mittelst Chlorjod dargestellten Dijodchloracrylsäure die Formel $CJ_2{=}CCl{-}CO_2H$ zukommt.

Chlorbromjodacrylsäure, $C_3ClBrJO_2H$.

Man erhält diese Säure durch Eintragen einer Lösung von Jodpropargylsäure in Chloroform in eine Lösung von Chlorbrom in Chloroform. Der Zusatz der Säure zu der Chlorbromlösung geschieht allmählich und unter Abkühlung. Das Chlorbrom wird dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Brom in Chloroform mit Chlorgas. Man hat dabei darauf zu achten, dass das Chlorbrom stets im Ueberschuss bleibt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur zurückbleibende Chlorbromjodacrylsäure wird zuerst zwischen Filtrirpapier gepresst und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie bildet glänzende, dem chlorsauren Kalium ähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 128—129°, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, weniger in Ligroïn. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3ClBrJO_2H$
AgJ + AgBr + AgCl	182.16	181.88 pCt.
J + Br + Cl	77.89	77.84 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 2284.
[2]) ibid. 2286.

Diese Chlorbromjodacrylsäure ist nicht identisch mit der von Mabery und Lloyd[1]) aus Brompropargylsäure mittelst Chlorjod dargestellten Säure, die bei 115—116° schmilzt; welche Constitution ihr aber zukommt, kann ich nicht entscheiden.

Ueber die Jodpropargylsäure ist noch Folgendes zu bemerken. Auffallend fest sitzt das tertiär an Kohlenstoff gebundene Jodatom im Jodpropargylsäureester. Beim Kochen mit Bromsilber in Alkohol wird das Jod nicht durch Brom ersetzt. Nach sechswöchentlichem Stehen mit englischer Schwefelsäure und wenig Wasser hatte der Jodpropargylsäureester sich noch nicht verändert, noch Wasser addirt. Ebenso wenig trat eine Umsetzung ein beim Kochen der alkoholischen Lösung mit essigsaurem Silber, auch nicht beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. Als eine alkoholische Lösung des Jodpropargylsäureesters mit Salzsäuregas gesättigt wurde, erfolgte auch keine Addition von Chlorwasserstoff, sondern es krystallisirte daraus wieder der unveränderte Ester. Auch beim Kochen des Esters mit Jod in ätherischer, Chloroform- oder alkoholischer Lösung ging keine Reaction vor sich, während die freie Jodpropargylsäure leicht mit Jod die Trijodacrylsäure bildet. Bemerkenswerth ist dagegen, wie leicht die Carboxylgruppe von der Jodpropargylsäure abgespalten wird; ich erinnere hier nur an die Bildung von Tetrajodäthylen bei der Einwirkung von Jod auf die Kupferverbindung des propargylsauren Kaliums und an die Bildung von Dibromjodäthylen bei der Behandlung von Jodpropargylsäure mit Brom in wässriger Lösung.[2])

β-Bromacrylsäure, $CHBr{=}CH{-}CO_2H$.

Bei der Addition von Bromwasserstoff zu Propargylsäure erhielt Bandrowsky[3]) eine Bromacrylsäure vom Schmp. 53°, welche er für identisch hält mit der von Wallach[4]) aus Tribrommilchsäuretrichloräthylidenäther durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure dargestellten β-Bromacrylsäure vom Schmp. 115—116°, weil sie sich am Lichte nicht zersetzt, wie dies bei den von Wagner und Tollens[5]) und Philippi und Tollens[6]) dargestellten Bromacrylsäuren der Fall ist. Wagner und Tollens stellten durch Einwirkung von alkoholischem

[1]) Amer. chem. Journ. 4, 96.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2283 und 2285.
[3]) Diese Berichte XV, 2702.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 193, 55.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 171, 340.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 171, 333.

Kali auf $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure eine Bromacrylsäure dar, welche bei 69—70° schmilzt, sich am Lichte zersetzt und in eine braunschwarze, syrupförmige Flüssigkeit übergeht. Ebenso erhielten Philippi und Tollens aus α-Dibrompropionsäure eine α-Bromacrylsäure von demselben Schmp. 69—70° und denselben Eigenschaften, welche aber ein Kaliumsalz von anderer Krystallform liefern soll, als die von Wagner und Tollens aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure erhaltene Bromacrylsäure[1]). Wallach hält diese beiden aus α- und $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure dargestellten Bromacrylsäuren für identisch und beide für α-Bromacrylsäure. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs schien es angezeigt, den Versuch von Bandrowsky zu wiederholen. Es wurde zu diesem Zweck Propargylsäure in schwach rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst und etwa 20 Stunden stehen gelassen. Die nach Verlauf dieser Zeit ausgeschiedenen farblosen Krystallblättchen wurden abfiltrirt, auf einer Thonplatte abgesaugt und über Aetznatron getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag bei 115° und eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_3H_3BrO_2$
Br	53.07	53.03	52.98 pCt.

Es ist nun nicht zu bezweifeln, dass diese Säure identisch ist mit der von Wallach dargestellten β-Bromacrylsäure. Somit geht bei der Addition von Bromwasserstoff zu Propargylsäure das Halogen in die β-Stellung, also ganz analog wie bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff zu Propargylsäure β-Chloracrylsäure entsteht[2]).

Aus der Mutterlauge von der Darstellung dieser β-Bromacrylsäure schied sich nach einigen Tagen eine zweite Krystallisation von schönen, farblosen Nadeln aus, welche aber auffallender Weise nicht bei 115° schmolzen, sondern bei 53° zu schmelzen anfingen und bei 70° vollständig geschmolzen waren. Offenbar war diese Fraction ein Gemenge von verschiedenen Säuren und erhielt wahrscheinlich Dibrompropionsäure, entstanden durch längere Einwirkung von Bromwasserstoff auf die zuerst gebildete Bromacrylsäure. Eine Brombestimmung zeigte darin auch einen höheren Gehalt an Brom an.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_3H_3BrO_2$
Br	54.19	54.32	52.98 pCt.
Mittel	54.25		Plus 1.27 »

Es scheint, als ob Bandrowsky, der den Schmp. 53° angiebt, eine solche Säure in den Händen hatte. Durch einmaliges Um-

[1]) Vergleiche auch Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Monohalogensubstitute der Acrylsäure, diese Berichte XVIII, 245.

[2]) Diese Berichte XV, 2702.

krystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte diese Säure nicht vom richtigen Schmelzpunkt erhalten werden.

Jodacrylsäure, $C_3H_3JO_2$.

Zur Ermittelung der Constitution der bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Propargylsäure entstehenden Jodacrylsäure[1]) wurde versucht, sie durch Kochen mit Brom- oder Chlorsilber in alkoholischer Lösung in eine der bekannten Brom- oder Chloracrylsäuren überzuführen. Zur Darstellung dieser Jodacrylsäure wurde Propargylsäure mit farbloser und concentrirter Jodwasserstoffsäure gemischt, wobei eine bedeutende Wärmeentwicklung eintrat. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich eine ziemliche Menge Krystalle gebildet, welche zuerst aus Wasser und dann aus Ligroïn, in welchem sie etwas schwerer löslich waren, umkrystallisirt wurden. So wurden ziemlich grosse, farblose, vierseitige Prismen mit deutlich ausgebildeter Endfläche erhalten, welche aber den Schmp. 65° zeigten, während Bandrowsky's Säure bei 139—140° schmilzt. Bei einer Jodbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_3H_3JO_2$
	I.	II.	
J	63.37	63.81	64.14 pCt.

Da der Schmelzpunkt dieser aus concentrirten Flüssigkeiten dargestellten Säure nicht mit dem von Bandrowsky angegebenen übereinstimmte, so wurde versucht, ob es nicht möglich wäre, zu der bei 140° schmelzenden Säure zu gelangen, wenn verdünntere Lösungen angewendet wurden. Die mit der zehnfachen Menge Wassers verdünnte Propargylsäure wurde mit ebenfalls verdünnter Jodwasserstoffsäure versetzt und 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit war nichts auskrystallisirt; es wurde desshalb die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mittelst Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. Zurück blieb ein Oel, aus dem sich erst nach einigem Stehen über Schwefelsäure Krystalle abschieden. Diese wurden auf porösem Thon abgesaugt, zuerst aus Wasser, dann aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. In Ligroïn ist diese Säure bedeutend schwieriger löslich als die oben erwähnte Jodacrylsäure vom Schmp. 65°; etwas leichter löst sie sich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether; auch in heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Sie bildet Blättchen, welche bei 140° schmelzen, und ist jedenfalls identisch mit der von Bandrowsky dargestellten Jodacrylsäure. Eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_3H_3JO_2$
J	63.95	64.14 pCt.

[1]) Bandrowsky, diese Berichte XV, 2702.

Die zuerst erhaltene bei 65° schmelzende Jodacrylsäure scheint physikalisch isomer zu sein mit der bei 140° schmelzenden Säure, da eine aus Ligroïn umkrystallisirte Probe der ersteren ebenfalls bei 140° schmolz, doch konnten die Bedingungen nicht ermittelt werden, unter denen die eine Form in die andere übergeht.

Es gelang nicht, durch Kochen mit Bromsilber oder Chlorsilber in Alkohol eine dieser Jodacrylsäuren in eine der bekannten Brom- oder Chloracrylsäuren überzuführen; ebensowenig trat eine Umsetzung ein, als die Bromacrylsäure mit Jodkalium in alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht wurde.

Ueberblick über die Anlagerung von Halogenwasserstoff, freien und gemischten Halogenen an die Propargylsäure, Brompropargylsäure und Jodpropargylsäure.

Stellt man die Resultate dieser Arbeit zusammen und vergleicht sie mit den aus den früher bekannten halogensubstituirten Acrylsäuren gewonnenen Erfahrungen, so ergiebt sich Folgendes:

1. Lagert man an Propargylsäure Chlorwasserstoff an, so erhält man β-Chloracrylsäure, $CHCl=CH-CO_2H$[1]); es geht also in diesem Fall das Chlor in die β-Stellung (Bandrowsky).

2. Addirt man Bromwasserstoff zu Propargylsäure, so entsteht β-Bromacrylsäure, $CHBr=CH-CO_2H$, wie ich oben gezeigt habe.

3. Wahrscheinlich entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Propargylsäure β-Jodacrylsäure, doch ist dies noch nicht bewiesen (Bandrowsky).

4. Wie sich bei der Addition von Chlorjod zu Propargylsäure das Chlor und das Jod anlagern, darüber ist nichts bekannt.

5. Mabery und Lloyd[2]) haben aus Brompropargylsäure mittelst Chlorwasserstoff eine Chlorbromacrylsäure dargestellt, sagen aber nichts über die Constitution dieser Säure. Es ist also unbekannt, ob das Chlor in die α- oder β-Stellung tritt.

6. Durch Addition von Bromwasserstoff zu Brompropargylsäure erhielt Hill[3]) die $\alpha\beta$-Dibromacrylsäure. Hier geht also das Brom des Bromwasserstoffs in die α-Stellung.

7. Jodwasserstoff lagert sich an Jodpropargylsäure in der Art an, dass β-Dijodacrylsäure entsteht. Das Jod des Jodwasserstoffs geht hier in die β-Stellung.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2702.
[2]) Amer. chem. Journ. 3, 127.
[3]) Diese Berichte XII, 660.

8. Aus Brompropargylsäure und Jodwasserstoff erhielt Hill[1]) eine Jodbromacrylsäure, über deren Constitution er nichts angiebt. Es ergiebt sich aber aus meiner Arbeit, dass sich die Säure $CJBr{=}CH{-}CO_2H$ bildet, dass also hier das Jod des Jodwasserstoffs neben das Brom in die β-Stellung tritt.

9. Bei der Anlagerung von Bromwasserstoff zu Jodpropargylsäure tritt, wie ich oben gezeigt habe, das Brom in die α-Stellung also ähnlich wie bei der Anlagerung von Bromwasserstoff zu Brompropargylsäure.

10. Addirt man Bromjod zu Propargylsäure, so geht merkwürdiger Weise das Jod in die α-, das Brom in die β-Stellung.

11. Mabery und Lloyd[2]) haben durch Addition von Chlorbrom zu Brompropargylsäure die α-Chlor-β-dibromacrylsäure $CBr_2{=}CCl{-}CO_2H$ dargestellt. In diesem Fall geht das Brom neben das Brom in die β-Stellung, das Chlor in die α-Stellung.

12. Durch Einwirkung von Bromjod auf Brompropargylsäure erhielten Mabery und Lloyd[3]) eine Dibromjodacrylsäure, von der sie keine Constitution angeben. Wahrscheinlich ist diese Säure vom Schmelzpunkt 139—140° identisch mit der von mir dargestellten Säure $CJBr{=}CBr{-}CO_2H$ (Schmelzpunkt 147°); dann geht das Jod hier in β-, das Brom in die α-Stellung.

13. Durch Addition von Bromjod zu Jodpropargylsäure erhielt ich die β-Dijodbromacrylsäure, wo das Jod wieder in die β-Stellung neben das Jod tritt, während das Brom in die α-Stellung geht.

14. Ueber die Constitution der Dijodchloracrylsäure aus Jodpropargylsäure und Chlorjod ist nichts bekannt; wahrscheinlich geht das Jod des Chlorjods in die β-, das Chlor in die α-Stellung. Dieser Fall liesse sich entscheiden durch Addition von Jod zu Chlorpropargylsäure.

15. und 16. Wie sich endlich bei der durch Einwirkung von Chlorjod auf Brompropargylsäure von Mabery und Lloyd dargestellten Chlorbromjodacrylsäure die Halogene anlagern, lässt sich ebensowenig sagen, als bei der von mir aus Jodpropargylsäure mittelst Chlorbrom erhaltenen Chlorbromjodacrylsäure.

Fasst man diese Thatsachen zusammen, so geht daraus nur soviel hervor, dass beim Anlagern von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff an Propargylsäure das Halogen in die β-Stellung tritt, bei Jodwasserstoff wird dies wahrscheinlich. In den übrigen Fällen scheint das

---

[1]) Amer. chem. Journ. 3, 175.

[2]) Amer. chem. Journ. 6, 158.

[3]) Amer. chem. Journ. 4, 92.

Jod mit Vorliebe die β-Stellung aufzusuchen, namentlich wenn sich schon ein Jodatom in der β-Stellung befindet. Das Brom dagegen geht meistens in die α-Stellung, wenn in der β-Stellung schon ein Halogenatom enthalten ist. Wahrscheinlich verhält sich das Chlor ähnlich.

118. E. Nölting: Ueber die Nitrirung von Dimethylanilin.

(Eingegangen am 10. März.)

Hr. Groll beschreibt in Heft II dieser Berichte S. 198 ein Metanitrodimethylanilin, welches er beim Nitriren von Dimethylanilin in der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure erhalten hat, während Collin und ich unter diesen Bedingungen nur Paranitrodimethylanilin beobachtet hatten. Wie ich aus meinen Notizen ersehe, haben wir bei unseren damaligen nur mit kleinen Mengen und ohne Berücksichtigung der Ausbeute angestellten Versuchen, nur das aus der sauren Lösung durch Wasserzusatz ausgeschiedene Product untersucht, welches in der That reines Paranitrodimethylanilin ist. Die Mutterlaugen zu neutralisiren hatten wir unterlassen, da wir von der irrigen, auf früheren Publicationen (vergl. Beilstein, Handbuch der Org. Chemie S. 886) basirenden Annahme ausgingen, dass nitrirte Dimethylaniline sich mit Säuren nicht verbänden. Ich habe die Versuche jetzt wiederholt und in der That durch Neutralisiren der Mutterlaugen in reichlicher Menge das schöne von Hrn. Groll entdeckte Metaderivat erhalten.

Dass sich beim Nitriren äthylirter Aniline und Toluidine auch Metaverbindungen, und zwar unter Umständen fast ausschliesslich bilden, und dass dieselben in Säuren löslich sind, habe ich übrigens auch schon vor einiger Zeit beobachtet (vergl. die folgende Abhandlung), jedoch hatte ich es bis jetzt unterlassen, die früheren Versuche mit Dimethylanilin zu wiederholen.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie, Februar 1886.

119. E. Nölting und Th. Stricker: Ueber ein- und zweifach alkylirte Metadiamine.

(Eingegangen am 10. März.)

Das Metaphenylendiamin ist, sowohl wie seine Homologen, in Bezug auf seine farbgebenden und sonstigen charakteristischen Reactionen ziemlich genau studirt, über seine alkylirten Substitutionsproducte ist dagegen sehr wenig bekannt. Tetramethylphenylen- und Toluylendiamin liefern nach Witt[1]) mit Diazoverbindungen Chrysoidine, mit salpetriger Säure Mononitrosoderivate, mit Nitrosodimethylanilin Neutralfarben. Ein-, zwei- und dreifach alkylirte Metadiamine waren bis jetzt, unseres Wissens, nicht beschrieben worden. Zur Darstellung derselben bereiteten wir in Metastellung zum Amid nitrirtes Mono- und Diäthylanilin, sowie Monäthylparatoluidin, die ersteren beiden sowohl aus Nitranilin durch Aethyliren, wie aus den Aethylanilinen durch Nitriren; endlich auch Monomethylnitranilin aus Metanitranilin. Durch Reduction mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure wurden in bekannter Weise die Diamine erhalten. Dieselben liefern sämmtlich Chrysoidine, Neutralfarben und dem Phenylenbraun analoge Farbstoffe.

Monoäthylmetanitranilin, $C_6H_4\begin{cases}N\langle_{H}^{C_2H_5}\\NO_2\end{cases}$

16 g Metanitranilin, 14 g Bromäthyl und 25 g Natronlauge von 25 pCt. wurden im zugeschmolzenen Rohre während 12 Stunden auf 100—110° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst und zur Isolirung des secundären Amins mit Natriumnitrit versetzt. Es scheidet sich ein krystallisirtes Nitrosamin ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, gelben, bei 47° schmelzenden Nädelchen erhalten wird.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases}N\langle_{NO}^{C_2H_5}\\NO_2\end{cases}$		Gefunden
N	21.54	22.02 pCt.

Durch Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung wird die Nitrosogruppe abgespalten. Man fällt das Aethylnitranilin aus der sauren Lösung mit Alkali aus und reinigt es durch Krystallisation aus Ligroin oder Alkohol. Es bildet rothgelbe Nadeln, die bei 59° bis 60° schmelzen, in Alkohol, Aether, Ligroin leicht löslich und mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig sind.

[1]) Witt, diese Berichte X. 657 und Privatmittheilung.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases}N<\overset{C_2H_5}{H}\\NO_2\end{cases}$	Gefunden
N 16.98	17.00 pCt.

Dasselbe Nitroäthylanilin wurde neben der Paraverbindung aus Monoäthylanilin erhalten.

50 g Aethylanilin in 1 kg Schwefelsäure gelöst, wurde unter guter Kühlung versetzt mit 41.5 g Salpetersäure, spec. Gew. 1.39, die mit 80 g Schwefelsäure gemischt war. Nach einiger Zeit wurde in Wasser gegossen, neutralisirt und das abfiltrirte Product mit Wasserdampf destillirt. Neben sehr wenig der Paraverbindung geht die Metaverbindung über und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Im Rückstande bleibt das von Welter[1]) beschriebene Aethylparanitranilin. Dasselbe bildete etwas mehr als die Hälfte des Gesammtproductes.

Monoäthylmetaphenylendiamin, $C_6H_4\begin{cases}N<\overset{C_2H_5}{H}\\NH_2\end{cases}$

In bekannter Weise isolirt bildet dasselbe ein gelbliches, bei 276° (uncorr.) siedendes Oel, welches sich an der Luft schnell bräunt. Aus der ätherischen Lösung fällt Salzsäuregas ein weisses, aber schmieriges und sehr hygroskopisches Chlorhydrat. Im Vacuum über Kalk getrocknet wird es fest und lässt sich zu einem weissen Pulver zerdrücken. Die Analyse stimmte auf die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}N<\overset{C_2H_5}{H}\\NH_2\end{cases}, 2HCl.$$

	Gefunden	Berechnet
Cl	33.97	33.86 pCt.

Aethylchrysoidin, $C_6H_5N{=}N{-}C_6H_3\begin{cases}N<\overset{C_2H_5}{H}\\NH_2\end{cases}$

Durch Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Aethylphenylendiamin und Aussalzen wird das Chlorhydrat des Chrysoidins erhalten. Durch Umlösen, Wiederaussalzen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol (zur Trennung vom Kochsalz) gereinigt, bildet es rothbraune Nadeln mit violettblauem Flächenschimmer, die in Wasser und Alkohol mit orangener Farbe löslich sind. Das Platindoppelsalz aus der wässerigen oder alkoholischen

[1]) Diese Berichte XVI, 31.

Lösung mit Platinchlorid ausgefällt, bildet einen ziegelrothen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Ber. für $\left[C_6H_5N{=}N.C_6H_4\begin{matrix}NH{-}C_2H_5\\NH_2\end{matrix}, HCl\right]_2PtCl_4$ Gefunden

Pt	35.08	34.84 pCt.

Das Aethylchrysoidin färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle in etwas rötherer Nüance an als gewöhnliches Chrysoidin. Die freie Base haben wir nicht in analysirbarem Zustande erhalten können.

Das Aethylphenylenblau, analog dem Witt'schen Toluylenblau, wurde erhalten durch kurzes und schwaches Erwärmen von 9 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit 10 g Aethylphenylendiaminchlorhydrat und etwas essigsaurem Natron. Der blaue Farbstoff wird durch Kochsalz ausgefällt. Durch längeres Erwärmen der Lösung geht der Farbstoff durch Violett in Roth über, genau wie das Toluylenblau.

Zwei Moleküle Aethylphenylendiaminchlorhydrat mit einem Molekül Natriumnitrit und etwas essigsaurem Natron versetzt, ergeben nach dem Aussalzen einen, dem Manchesterbraun analogen Farbstoff.

Monomethylmetanitranilin, $C_6H_4\begin{matrix}NH{-}CH_3\\NO_2\end{matrix}$

wurde erhalten durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler von 30 g Metanitranilin, 31 g Jodäthyl und 8.7 g Aetznatron in alkoholischer Lösung.

Nach beendigter Reaction wurde der Alkohol abgedampft, das Jodnatrium weggewaschen und aus dem Basengemisch das Methylmetanitrophenylnitrosamin dargestellt. Dasselbe wird aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in gelben, bei 68—70° schmelzenden Krystallen erhalten.

Ber. für $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3){-}NO\\NO_2\end{matrix}$ Gefunden

N	23.20	23.16 pCt.

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Nitrosogruppe abgespalten. Das Monomethylnitranilin ist in heisem Wasser unschwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; es bildet rothgelbe, bei 65—66° schmelzende Nadeln.

Ber. für $C_6H_4\begin{matrix}NH{-}CH_3\\NO_2\end{matrix}$ Gefunden

N	18.42	18.54 pCt.

Durch Reduction wurde das Monomethylmetaphenylendiamin als gelbliches, zwischen 265—270° (uncorrigirt) siedendes, an der Luft sich schnell bräunendes und verharzendes Oel erhalten. Im Uebrigen verhält es sich der äthylirten Verbindung ganz analog.

Monomethylchrysoidin, $C_6H_5N{=}N.C_6H_3\begin{cases}N\overset{CH_3}{<_H}\\NH_2\end{cases}$

wird in analoger Weise wie die Aethylverbindung erhalten. Die freie Base aus dem salzsauren Salze mit Ammoniak ausgefällt, wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in rothgelben Flocken erhalten, die unter der Lupe als aus kleinen Prismen zusammengesetzt erscheinen.

	Berechnet	Gefunden
N	24.77	24.40 pCt.

Auf Seide und Baumwolle erhält man ähnliche Töne wie mit Aethylchrysoidin.

Monoäthyl-*m*-nitroparatoluidin, $C_6H_3\begin{cases}N\overset{C_2H_5}{<_H} & (1)\\NO_2 & (3)\\CH_3 & (4)\end{cases}$

Monoäthylparatoluidin aus dem Nitrosamin dargestellt und bei 217° (uncorr.) siedend, in Lösung in der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure nitrirt, liefert ausschliesslich ein in langen, flachen, rothen Prismen krystallisirendes Nitroderivat, welches in Alkohol und Aether leicht löslich ist und bei 47—48° schmilzt. Dasselbe hat, wie weiter unten ersichtlich, das Amid und die Nitrogruppe in der Metastellung. Das Isomere der Orthoreihe, welches von Gattermann[1]) aus 1. 2. 4 Nitrotoluidin (NH_2 in 1, NO_2 in 2) durch Aethyliren erhalten wurde, bildet sich nicht unter diesen Bedingungen.

	Berechnet	Gefunden
N	15.55	15.61 pCt.

Aethylmetatoluylendiamin, $C_6H_3\begin{cases}N\overset{C_2H_5}{<_H} & (1)\\NH_2 & (3)\\CH_3 & (4)\end{cases}$

ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 280—283° (uncorr.) siedet. Das Chlorhydrat ist äusserst hygroskopisch und deshalb nicht leicht analysenrein zu erhalten. Es zeigte alle charakteristischen Reactionen der Metadiamine.

[1]) Gattermann, diese Berichte XVIII, 1482. Man erhält dasselbe auch durch Nitriren von Aethylacettoluid. Hierüber soll demnächst berichtet werden.

Diäthylmetanitranilin, $C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\NO_2\end{cases}$

Wir erhielten dasselbe sowohl durch Aethyliren von Metanitranilin, wie durch Nitriren von Diäthylanilin.

Je 20 g Metanitranilin, 46 g Jodäthyl und 12 g Aetznatron wurden in alkoholischer Lösung in Champagnerflaschen im Wasserbade während etwa 8 Stunden erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Wegwaschen des Jodnatriums wurde der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Basen mit Ammoniak ausgefällt. Zur Reindarstellung der tertiären Base wird das Gemisch mit Essigsäureanhydrid behandelt und sodann mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein gelbes Oel über, welches in Aether aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers wieder als Flüssigkeit erhalten wurde. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, es zum Krystallisiren zu bringen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab die für Diäthylnitranilin berechnete Zahl.

	Berechnet	Gefunden
N	14.43	14.7 pCt.

Das aus dem Destillationsrückstand isolirte und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol rein erhaltene Metanitroäthylacetanilid bildet lichtgelbe, bei 88—89° schmelzende Krystalle. Durch Verseifen ergab es Mononitroäthylanilin.

	Ber. für $C_6H_4\begin{cases}N<^{C_2H_5}_{C_2H_3O}\\NO_2\end{cases}$	Gefunden
N	13.46	13.17 pCt.

Die Nitrirung des Diäthylanilins wurde in der gleichen Weise wie diejenige des Monäthylanilins ausgeführt. Beim Eintragen der schwefelsauren Lösung in Wasser wird ein krystallinischer, gelber Körper ausgeschieden, der sich als Paranitrodiäthylanilin erwies. (Schmp. 77°, Stickstoff gefunden 14.21, berechnet 14.43 pCt.) Aus den Mutterlaugen wird neben einer gewissen Menge desselben Derivates ein gelbes Oel abgeschieden; dasselbe wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und ist mit dem aus Metanitranilin erhaltenen Diäthylmetanitranilin identisch. Die bei der Nitrirung des Diäthylanilins erhaltenen Resultate stimmen in jeder Beziehung mit den kürzlich von Hrn. Groll veröffentlichten überein.

Diäthylmetaphenylendiamin, $C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\NH_2\end{cases}$

Nach bekannter Methode erhalten ist ein gelbliches Oel, welches gegen 270—275° (uncorr.) siedet.

Das Chlorhydrat bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Ber. für $C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\NH_2\end{cases}$, 2HCl		Gefunden
Cl	29.93	29.3 pCt.

Es giebt mit salpetriger Säure, Diazobenzolchlorid, wie schon Hr. Groll gefunden, und auch mit Nitrosodimethylanilin die Reactionen der Metadiamine.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

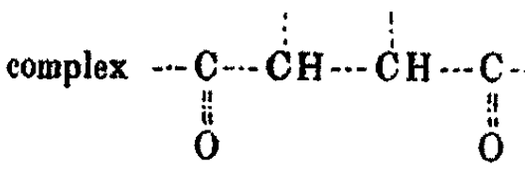
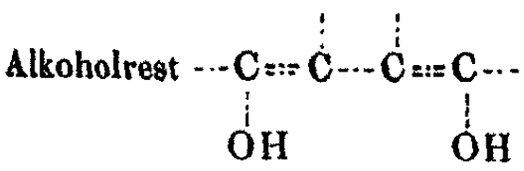
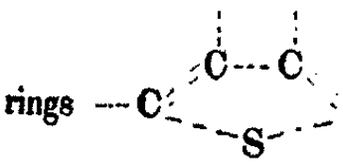
---

120. C. Paal: Ueber die Bildung von Oxythiophen- und Thiophenderivaten aus γ-Ketonsäuren.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 11. März.)

Aus früheren Arbeiten über das Acetophenonaceton[1]) und das Acetonylaceton[2]) geht hervor, dass Diketone, in denen die beiden Carbonyle durch Dimethylen, $\cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots$, verkettet sind, beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid Thiophenderivate liefern.

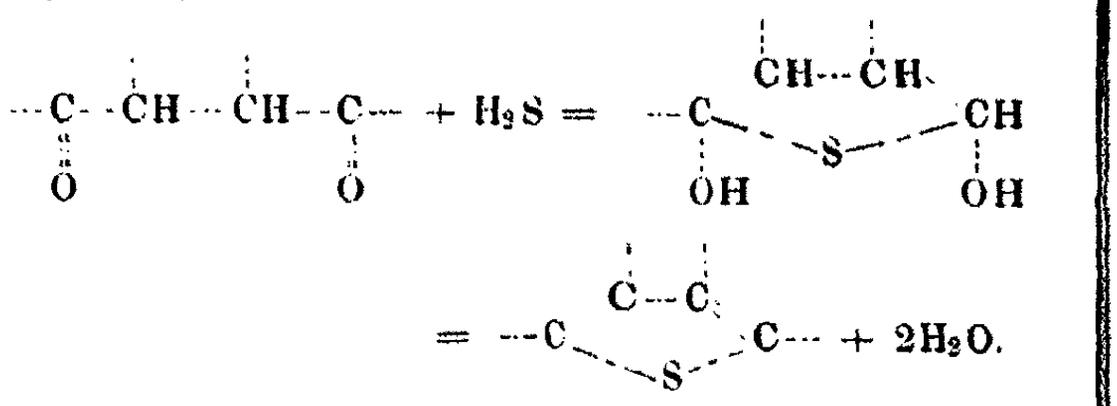
Ich nahm an, dass der in diesen Doppelketonen vorhandene Atomcomplex  durch Wanderung zweier Wasserstoffatome in eine labile Form, einen ungesättigten, zweiwerthigen Alkoholrest  übergehe, worauf Schwefelwasserstoff in statu nascendi unter Wasserabspaltung die Entstehung des Thiophenrings  bewirke.

Dagegen hält es E. Erlenmeyer[3]) für wahrscheinlicher, dass sich der Process der Thiophenbildung in den eben erwähnten Doppel-

---

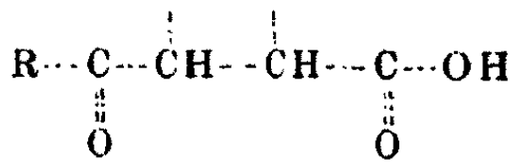
[1]) Diese Berichte XVIII, 367.
[2]) Diese Berichte XVIII, 994.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2251.

ketonen durch intermediäre Anlagerung von Schwefelwasserstoff und darauffolgende Wasserabspaltung vollziehe, wie es sich durch folgende Formelgleichung veranschaulichen lässt:



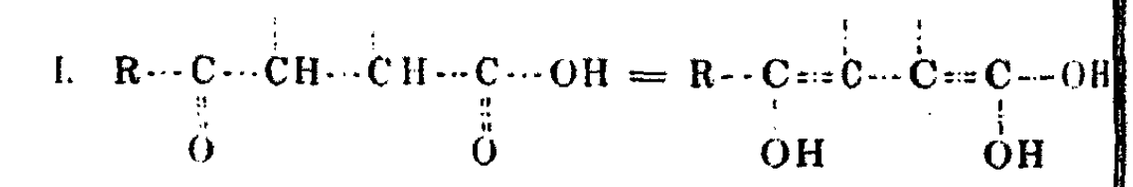
Welche der beiden Annahmen die richtige ist, lässt sich vorläufig wohl nicht entscheiden.

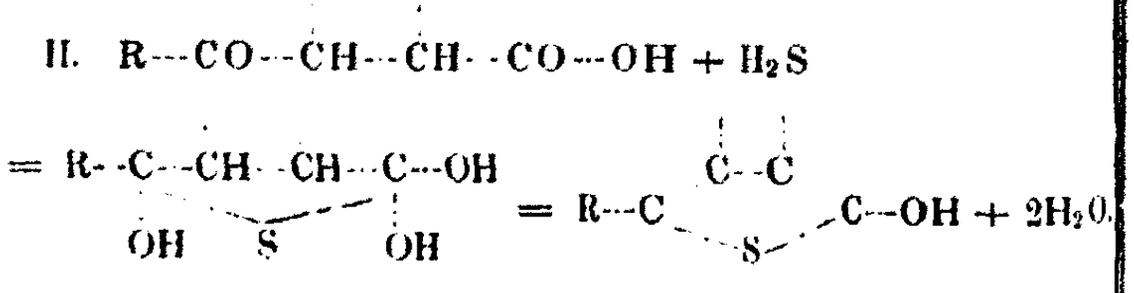
In den γ-Ketonsäuren von der allgemeinen Formel



findet sich eine ganz ähnliche Atomgruppirung vor, wie in den Diketonen Acetonylaceton und Acetophenonaceton.

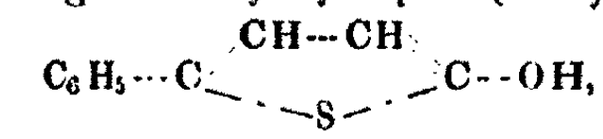
Gleichgiltig, ob man die Annahme macht, dass zuerst eine Umlagerung in eine labile Form und dann erst die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs vor sich gehe, oder — nach E. Erlenmeyer — die Addition von Schwefelwasserstoff mit darauffolgender Wasserabspaltung stattfinde, konnte in beiden Fällen die Bildung eines Oxythiophens nach folgendem Schema vor sich gehen:



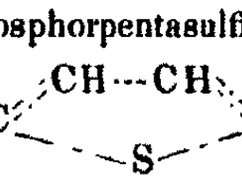


Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. W. Kues das Verhalten der β-Benzoylisobernsteinsäure[1]), der Benzoylpropionsäure und der Lävulinsäure gegen Phosphorpentasulfid untersucht.

Die beiden ersteren Säuren lieferten beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid eine Substanz, die sich in der That durch Eigenschaften und Zusammensetzung als Phenyloxythiophen (Phenylthiënol),

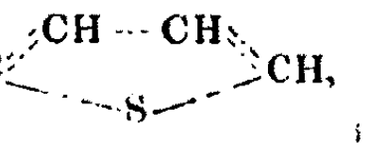


zu erkennen gab. Da wir in Folge der schlechten Ausbeute bis jetzt nur eine geringe Quantität dieses Körpers erhielten, so sind wir noch nicht in der Lage, ausführlicher darüber berichten zu können.

Weit glatter vollzieht sich dieser Prozess bei der Lävulinsäure. Erhitzt man dieselbe mit Phosphorpentasulfid, so erhält man Oxythiotolen (Thiotenol), 

Dasselbe löst sich in Kali und Natronlauge, nicht aber in Sodalösung und wird aus ersteren Lösungsmitteln durch Kohlensäure unverändert ausgefällt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, $CH_3 \cdots C_4H_2SO \cdots OC \cdots CH_3$.

Der neue Körper besitzt demnach phenolartige Eigenschaften.

Dass das Thiotenol ein Thiophenderivat ist, wurde durch Ueberführung desselben in Thiotolen,  , nachgewiesen.

Vor ungefähr 3 Jahren machte A. Geuther[2]) die Beobachtung, dass Phenol und Kresol beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid zu Benzol resp. Toluol reducirt werden.

Ebenso verhält sich das Oxythiotolen. Erwärmt man es mit Phosphortrisulfid, so entsteht Thiotolen. Auch aus Lävulinsäure ent-

[1]) Vor Kurzem berichtete ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Kues über die β-Benzoylisobernsteinsäure und die daraus entstehende Benzoylpropionsäure. Die Untersuchung wurde zum Zweck einer möglichst einfachen Beschaffung von γ-Ketonsäuren, die auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentasulfid und Ammoniak geprüft werden sollten, angestellt.

Zu meinem lebhaften Bedauern habe ich die Notiz C. A. Bischoff's (diese Berichte XVI, 1044) über die Benzoylisobernsteinsäure übersehen. Hr. Dr. C. A. Bischoff hatte die Güte, mir privatim mitzutheilen, dass er die Untersuchung dieser Säure nicht weiter verfolgt hat und auch nicht wieder aufzunehmen gedenkt, so dass hierdurch Hrn. W. Kues und mir die Fortsetzung des Studiums der Benzoylisobernsteinsäure ermöglicht ist.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 221. 55.

steht Thiotolen neben Thiotenol (die sich leicht von einander trennen lassen), wenn man die Säure statt mit Phosphorpentasulfid mit dem Trisulfid erhitzt. Das Thiotolen ist dabei sicher erst secundär durch Reduction des Thiotenols entstanden.

Es ist anzunehmen, dass sich auch andere γ-Ketonsäuren, z. B. die α- und β-Methyllävulinsäure C. A. Bischoff's [1]), Weltner's [2]) Phenyllävulinsäure, Phenylacetbernsteinsäure u. s. w. durch Phosphorpentasulfid in Oxythiophene überführen lassen werden, und wenn sich auch aus diesen die Hydroxylgruppe durch Phosphortrisulfid entfernen lässt, ist die Möglichkeit geboten, zu einer Reihe von neuen Homologen des Thiophens zu gelangen.

Die Entstehung des Thiotolens aus der Lävulinsäure erinnert unwillkürlich an die Volhard-Erdmann'sche [3]) Synthese des Thiophens aus Bernsteinsäure.

Es erscheint mir wahrscheinlich, dass bei dieser Reaction als Zwischenproduct ein Dioxythiophen auftritt, welches durch die reducirende Wirkung des Phosphortrisulfids sogleich in Thiophen übergeht. Denkt man sich die Bernsteinsäure, $\begin{matrix}CH_2\cdots COOH\\ \vdots\\ CH_2\cdots COOH\end{matrix}$, in

$$\begin{matrix}CH=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\\ \vdots\\ CH=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{matrix}$$

umgelagert, so kann daraus durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff ein Dioxythiophen entstehen:

$$\begin{matrix}C=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\\ \vdots\\ C=C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{matrix} + H_2S = \begin{matrix}CH=C\cdots OH\\ \vdots\quad\quad\diagdown\\ \quad\quad\quad S\\ \vdots\quad\quad\diagup\\ CH=C\cdots OH\end{matrix} + 2H_2O,$$

welches durch Reduction das Thiophen, $\begin{matrix}CH=CH\\ \vdots\quad\diagdown\\ \quad\quad S\\ \vdots\quad\diagup\\ CH=CH\end{matrix}$, liefert.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 313.
[2]) Diese Berichte XVIII, 790.
[3]) Diese Berichte XVIII, 454.

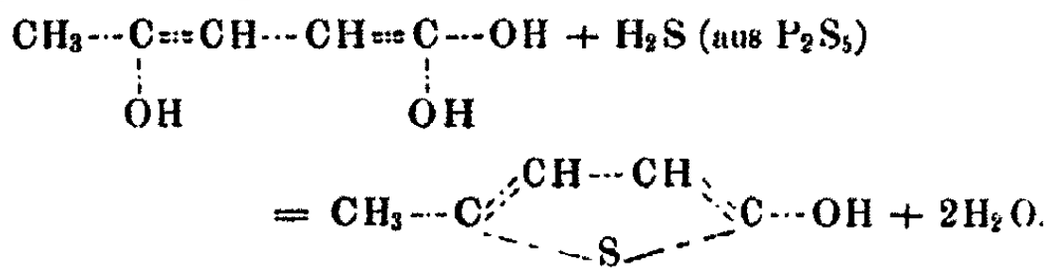
121. W. Kues und C. Paal: Synthese des Thiotenols (Oxythiotolen) und des Thiotolens.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 11. März.)

Thiotenol, $CH_3 . C_4H_2S . OH$.

Nimmt man an, dass die Lävulinsäure, $CH_3COCH_2CH_2COOH$, einer Umlagerung in eine labile Form (siehe die vorhergehende Abhandlung) fähig sei, so lässt sich die Bildung des Thiotenols durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Lävulinsäure (3 Theile) mit Phosphorpentasulfid (2 Theile) innig gemischt, wird in einer mit Vorlage versehenen Retorte im Oelbade erwärmt. Bei 130—140° beginnt eine heftige Reaction. Unter starkem Aufschäumen destillirt ein gelbes Oel in die Vorlage, das zum grössten Theil aus Thiotenol besteht und ungefähr die Hälfte des Gewichts der angewandten Lävulinsäure beträgt. Das Reactionsproduct wird im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat stellt ein fast farbloses Oel dar, welches noch geringe Mengen von Thiotolen enthält, das seine Entstehung wahrscheinlich einer Verunreinigung des Phosphorpentasulfids durch Trisulfid verdankt. Behufs weiterer Reinigung kann man entweder das Oel in Natronlauge lösen, filtriren, ansäuern und nochmals mit Wasserdampf destilliren, oder es im luftverdünnten Raum der fractionirten Destillation unterwerfen. Wir erhielten ungefähr 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Thiotenol. Dasselbe stellt ein fast farbloses, leicht bewegliches Oel von eigenthümlichem, aber unangenehmem Geruch dar, schwer löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether dagegen in allen Verhältnissen mischbar. In Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich und wird daraus auf Zusatz von Säuren unverändert ausgefällt. Auch Kohlensäure bewirkt diese Abscheidung. Das Thiotenol ist ziemlich unbeständig, durch Licht und Luft wird es schon nach wenigen Stunden gelb bis braun gefärbt. Auch beim Kochen seiner alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Auf Säurezusatz lässt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich wahrnehmen. Es kann ferner nicht ohne grossen Verlust bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden. Nur eine geringe Quantität geht bei 200—202° (uncorr.) über. Dagegen siedet es im luft-

verdünnten Raum (bei 40 mm Druck) unzersetzt bei 85°. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es.

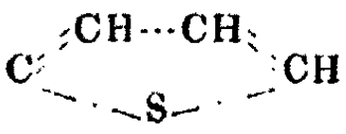
	Gefunden	Ber. für C_5H_6SO
C	52.64	52.62 pCt.
H	5.34	5.26 »
S	28.37	28.07 »

Das Oxythiotolen giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine schön bordeauxrothe Farbenreaction. Dieselbe tritt langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen ein. Die Liebermann'sche Reaction zeigt es nicht.

Essigsäureester des Thiotenols, $CH_3 . C_4H_2S . OCOCH_3$.

Derselbe entsteht durch einstündiges Kochen von Thiotenol (1 Theil) mit Essigsäureanhydrid (2 Theile). Das Reactionsproduct behandelt man mit verdünnter Sodalösung und treibt das ungelöst zurückbleibende Oel mit Wasserdampf über. Der Ester ist ein schwach gelb gefärbtes Oel von nicht unangenehmem Geruch, der bei 208—212° siedet. Er ist unlöslich in kalter Natronlauge, beim Kochen tritt rasch Verseifung ein. Mit Isatin und Schwefelsäure zeigt der Körper die rothe Farbenreaction des Thiotenols.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8SO_2$
S	20.18	20.51 pCt.

Thiotolen, $CH_3 \cdots C$ 

Behufs Darstellung desselben wurde 1 Theil Lävulinsäure mit $1^1/_2$ Theil Phosphortrisulfid nach dem für die Darstellung des Thiotenols angegebenen Verfahren erhitzt und das Destillat mit Natronlauge behandelt. Das Thiotolen schwimmt als Oel auf der alkalischen Lösung und wurde abgehoben. Es enthält noch eine geringe Menge einer höher siedenden Flüssigkeit, von der es sich aber leicht durch fractionirte Destillation über Natrium trennen lässt.

Die alkalische Lösung, welche das neben dem Thiotolen entstandene Thiotenol enthält, wurde schwach sauer gemacht und im Wasserdampfstrom das Oxythiotolen abdestillirt. Wir erhielten an Thiotolen ungefähr 15 pCt., an Thiotenol 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Thiotenol lässt sich durch Phosphortrisulfid leicht in Thiotolen überführen. Die Reaction ist ziemlich heftig.

Das Reactionsproduct wurde mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Thiotolen wurde so als farblose Flüssigkeit, die nach einmaliger Destillation über Natrium vollkommen rein war, erhalten. Die Menge desselben betrug 20—25 pCt. der Theorie.

Thiotolen entsteht ferner noch in geringer Menge beim Behandeln des Thiotenols mit Zink und Salzsäure.

Unser Thiotolen erwies sich vollkommen identisch mit dem von V. Meyer und H. Kreis aus Jodthiophen nach der Fittig'schen Reaction dargestellten Methylthiophen.[1]) Sowohl das aus Lävulinsäure, wie das aus Thiotenol bereitete Thiotolen siedete constant bei 111° (uncorr.). Die Indophenin- und die Laubenheimer'sche Reaction zeigte es in prächtiger Weise.

	Gefunden	Ber. für C_5H_6S
S	32.53	32.75 pCt.

Durch Behandeln mit Brom geht es glatt in Tribromthiotolen, $CH_3 . C_4Br_3S$, über. Dasselbe wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in den charakteristischen, langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 86—87° erhalten. Es ist, wie sich erwarten liess, identisch mit dem von K. Egli[2]) beschriebenen Tribromthiotolen, welches er durch Behandeln des von V. Meyer und H. Kreis (loc. cit.) aus Jodthiophen bereiteten Thiotolens mit Brom erhielt.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3Br_3S$
Br	71.76	71.64 pCt.

Schliesslich ist es uns eine sehr angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. O. Fischer für die freundliche Ueberlassung einer beträchtlichen Quantität Lävulinsäure auch an dieser Stelle unsern aufrichtigsten Dank auszudrücken.

[1]) Diese Berichte XVII, 1558.

[2]) Diese Berichte XVIII, 544.

122. C. Paal und C. W. Th. Schneider: Ueber *o*-Dimethylpyrrylphenol und *m*-Dimethylpyrrylbenzoësäure.

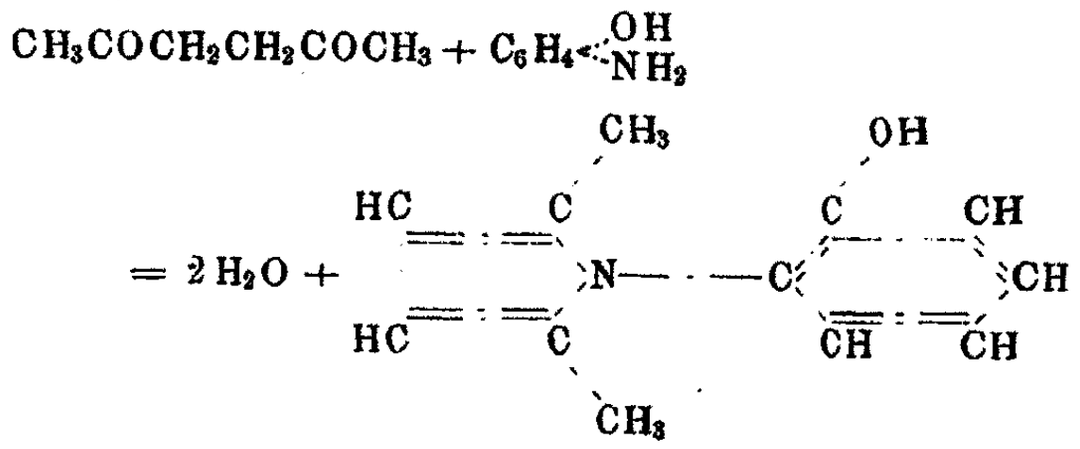
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. März.)

Nach den Untersuchungen von Knorr [1]), Lederer [2]) und dem Einen [3]) von uns reagiren Doppelketone (und deren Carbonsäureester), deren Carbonyle durch den Rest ···CH···CH··· verbunden sind, leicht mit Ammoniak und primären Aminen unter Erzeugung von Pyrrolderivaten. Es schien uns von Interesse, das Verhalten dieser Doppelketone, speciell des Acetonylacetons, auch gegen Diamine, Amidophenole, Amidosäuren u. s. w. zu prüfen. Wir haben uns überzeugt, dass diese Körper auf das Acetonylaceton mehr oder minder glatt unter Bildung von Pyrrolkörpern einwirken, und erlauben uns, vorläufig über die Reactionsproducte von *o*-Amidophenol und *m*-Amidobenzoësäure mit Acetonylaceton zu berichten.

o-Dimethylpyrrylphenol.

Der Bildungsprocess dieses Körpers vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Zu seiner Darstellung erwärmt man berechnete Mengen *o*-Amidophenol und Acetonylaceton, in wenig absolutem Alkohol gelöst, einige Zeit und giesst das Reactionsproduct in Wasser, wobei es sich in krystallinischen Flocken abscheidet. Durch Lösen desselben in verdünnter Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure erhält man das Pyrrolderivat in kleinen, feinen Nädelchen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 95°, die sich nach einiger Zeit roth färben.

[1]) Diese Berichte XVII, 2869; XVIII, 300, 1558.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2591.
[3]) Diese Berichte XVIII, 367, 2251.

Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und heissem Ligroïn; concentrirte Mineralsäuren und ätzende Alkalien lösen sie gleichfalls. Aus concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz, $C_6H_8N---C_6H_4ONa$, krystallinisch aus.

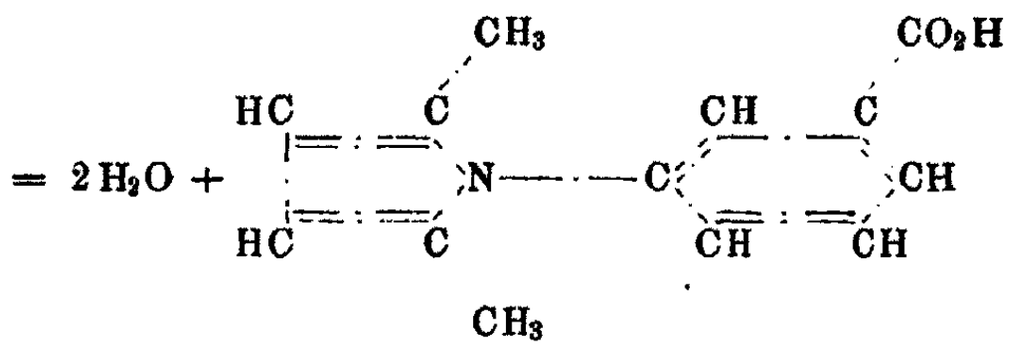
	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}NO$
N	7.59	7.49 pCt.

Das Pyrrolderivat giebt ein in rothbraunen Blättchen krystallisirendes Pikrat. Das Dimethylpyrrylphenol zeigt die Liebermannsche Reaction nicht, wohl aber die für Pyrrole charakteristische Fichtenspahnreaction [1]).

m-Dimethylpyrrylbenzoësäure.

Acetonylaceton und *m*-Amidobenzoësäure, in wenig absolutem Alkohol gelöst, werden kurze Zeit erhitzt und hierauf die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure gegossen. Das Pyrrolderivat scheidet sich als flockiger Niederschlag ab, den man aus Alkohol umkrystallisirt. Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$CH_3COCH_2CH_2COCH_3 + C_6H_4{<}^{COOH}_{NH_2}$$



$$= 2H_2O +$$

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 134—135° ab. Die Substanz ist etwas lichtempfindlich. Sehr deutlich zeigt sie die Fichtenspahnreaction. Mit Eisessig, Phenanthrenchinon und Schwefelsäure erwärmt, giebt sie eine rothbraune Färbung.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$
C	72.22	72.55 pCt.
H	6.21	6.02 »
N	6.51	6.37 »

Die Alkalisalze der Säure sind leicht in Wasser löslich. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben in einer verdünnten Lösung des

[1]) Diese Berichte XIX, 46.

Ammonsalzes nur schwache, flockige Niederschläge. Kupfer- und Nickelsalze erzeugen hellgrüne, dichte, flockige Fällungen. Das Kobaltsalz ist ein rosenrother, das Eisenoxydsalz ein röthlichgelber Niederschlag.

123. Robert Schiff: Einige Molekularvolumina.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor fast zwei Jahren habe ich bei Gelegenheit einiger Arbeiten über Capillaritätsconstanten eine Reihe von Molekularvolumina bestimmt, und sei es mir erlaubt, die Ergebnisse, ohne irgend welche Betrachtungen hinzuzufügen, hier in aller Kürze zusammenzustellen.

Die Ermittelung der specifischen Gewichte beim Siedepunkte wurde in den meisten Fällen nach der von mir beschriebenen directen Methode[1]) ausgeführt, in einigen Fällen aber auch die jüngst angegebene Versuchsanordnung benutzt[2]) und somit eine Interpolationsformel für die Volumina entwickelt.

Die angewandten Flüssigkeiten waren alle mit grösster Sorgfalt gereinigt.

Die hier vorkommenden Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

V_4 = Volum bei 4° C.

P = corrigirtes Gewicht.

D_4^t = specifisches Gewicht bei t gegen Wasser bei 4° C.

$\frac{M}{D}$ = Molekularvolum.

1. Citronenterpen, $C_{10}H_{16}$.

Ueber Natrium gekocht. Siedepunkt 168—168.5°. B_0 = 763.2 mm.

	I.	II.	III.
V_4	= 7,7206	7.7271	7.6743
P	= 5.6259	5.6293	5.5863
$D_4^{18°}$	= 0.7286	0.7285	0.7279
$\frac{M}{D}$	= 186.24	186.25	186.42.

	I.	II.
$D_4^{0.9}$	= 0.8595	0.8593.

[1]) Diese Berichte XIV, 2761; Ann. Chem. Pharm. 220, 71.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1538.

2. Ameisensäure, CH_2O_2.

Siedepunkt 100.3°. $B_0 = 763.5$ mm.

$V_4 = 8.3010$
$P = 9.2723$
$D^{100.3}_4 = 1.1170$
$\frac{M}{D} = 41.08$

Kopp fand 41.00.

3. Methylisoamyläther, $CH_3{-}O{-}C_5H_{11}$.

Siedepunkt 91—91.3. $B_0 = 765.4$ mm.

$V_4 = 8.2990$
$P = 5.7025$
$D^{91}_4 = 0.6871$
$\frac{M}{D} = 148.13.$

4. Acetessigäther, $C_6H_{10}O_3$.

Siedepunkt 180—180.3. $B_0 = 754.5$ mm.

Folgende specifischen Gewichte wurden bestimmt:

$D^0_4 = 1.0465$ $D^{55.8}_4 = 0.9880$
$D^8_4 = 1.0375$ $D^{70.2}_4 = 0.9644$
$D^{135.5}_4 = 0.9029.$

Hiermit erhält man:

$$V_t = 1 + 0.001093011\,t - 0.0000013895\,t^2 + 0.00000001465\,t^3,$$

woraus sich berechnet

$D^{180}_4 = 0.8458$ $\frac{M}{D} = 153.34.$

5. Anisol, $C_6H_5OCH_3$.

Siedepunkt 155—155.5. $B_0 = 757.4$ mm.

$V_4 = 8.3065$
$P = 7.1475$
$D^{156}_4 = 0.8605$
$\frac{M}{D} = 125.21$

1882 fand ich (Ann. Chem. Pharm. 220, 105) $\frac{M}{D} = 125.18$ und 125.17.

6. Methylparakresol, $C_6H_4(CH_3)OCH_3$.

Siedepunkt 175.5. $B_0 = 762.3$ mm.

$V_4 = 8.3201$
$P = 6.8527$
$D^{175.5}_4 = 0.8236$
$\frac{M}{D} = 147.79$

7. Dimethylresorcin, $C_6H_4(OCH_3)_2$.

Siedepunkt 214—215. $B_0 = 759.4$.

$D_4^0 = 1.0803$ $D_4^{79.2} = 1.0104$
$D_4^{55.8} = 1.0317$ $D_4^{185.5} = 0.9566$.

Hieraus ergiebt sich:

$V_t = 1 + 0.00078206\,t + 0.0000009995\,t^2 + 0.0000000020\,8\,t^3$.

woraus sich berechnet:

$D_4^{215} = 0.8752$ $\frac{M}{D} = 157.13$.

8. Carvol, $C_{10}H_{14}O$.

Siedepunkt 227—228. $B_0 = 753.2$.

$V_4 = 7.6935$
$P = 6.0517$
$D_4^{228} = 0.7866$
$\frac{M}{D} = 190.26$.

9. Pinacolin. Pseudobutylmethylketon, $CH_3\cdots CO\cdots C(CH_3)_3$.

Siedepunkt 105—105.5. $B_0 = 758.7$ mm.

$V_4 = 8.3047$
$P = 5.9940$
$D_4^{105.5} = 0.7217$
$\frac{M}{D} = 138.25$

10. Isobutylchlorid, C_4H_9Cl.

Siedepunkt 68—68.2. $B_0 = 761$ mm.

$V_4 = 7.7055$
$P = 6.2210$
$D_4^{68} = 0.8073$
$\frac{M}{D} = 114.26$.

11. Isoamylchlorid, $C_5H_{11}Cl$.

Siedepunkt 99.5—99.7. $B_0 = 758.4$ mm.

$V_4 = 7.6987$
$P = 6.0840$
$D_4^{99.5} = 0.7903$
$\frac{M}{D} = 134.40$.

12. Benzylchlorid, $C_7 H_7 Cl$.

Siedepunkt 177.5—178.5. $B_0 = 753.5$ mm.

$V_4 = 8.2947$
$P = 7.8310$
$D_4^{17.5} = 0.9453$
$\frac{M}{D} = 133.45$

1882 fand ich (Ann. Chem. Pharm. 220, 99) $\frac{M}{D} = 133.45$ und 133.47.

13. Bichlorpropylen, $C_3 H_6 Cl_2$.

Siedepunkt 97.5—98.5. $B_0 = 760.3$ mm.

$V_4 = 7.7150$
$P = 8.0780$
$D_4^{98} = 1.0470$
$\frac{M}{D} = 107.59.$

14. Benzalchlorid, $C_6 H_5 - CH Cl_2$.

Siedepunkt 203.5. $B_0 = 756.2$ mm.

$D_4^0 = 1.2699$ $D_4^{79.2} = 1.1877$
$D_4^{56.8} = 1.2122$ $D_4^{135.5} = 1.1257.$

Hieraus ergiebt sich:

$V_t = 1 + 0.000825243\,t + 0.00000022636\,t^2 + 0.000000004873\,t^3$,

woraus sich berechnet:

$D_4^{203.5} = 1.0407$ $\frac{M}{D} = 154.25.$

15. Bromäthyl, $C_2 H_5 Br$.

Siedepunkt 38.4. $B_0 = 762.4$ mm.

$V_4 = 8.2639$ $D_4^{38.4} = 1.4134$
$P = 11.6790$ $\frac{M}{D} = 77.07.$

16. Isobutylbromid, $C_4 H_9 Br$.

Siedepunkt 90.5—91. $B_0 = 758.4$ mm.

$V_4 = 7.7359$ $D_4^{91} = 1.1456$
$P = 8.8623$ $\frac{M}{D} = 110.39.$

17. Isoamylbromid, $C_5 H_{11} Br$.

Siedepunkt 118.5. $B_0 = 756.3$ mm.

$V_4 = 7.6020$ $D_4^{118.5} = 1.0881$
$P = 8.2720$ $\frac{M}{D} = 138.63.$

18. Brombenzol, $C_6 H_5 Br$.

Siedepunkt 155.5—156. $B_0 = 759.7$ mm.

$V_4 = 7.7123$ $\quad D^{15.0}_4 = 1.3090$

$P = 10.0880$ $\quad \frac{M}{D} = 119.88.$

19. Bromtoluol (ortho), $C_7 H_7 Br$.

Siedepunkt 182—182.5. $B_0 = 761.8$ mm.

$V_4 = 8.3057$ $\quad D^{182.5}_4 = 1.2031$

$P = 9.9926$ $\quad \frac{M}{D} = 141.95.$

20. Aethylenbromid, $C_2 H_4 Br_2$.

Schmelzpunkt 7.6—7.8. Siedepunkt 130.3 $B_0 = 759.5$.

$V_4 = 7.6797$ $\quad D^{130.3}_4 = 1.9246$

$P = 14.7810$ $\quad \frac{M}{D} = 97.65.$

Pierre findet 97.70. Thorpe findet 97.06.

21. Jodäthyl, $C_2 H_5 J$.

Siedepunkt 72.2. $B_0 = 758.3$ mm.

$V_4 = 7.7055$ $\quad D^{72.2}_4 = 1.1810$

$P = 13.9520$ $\quad \frac{M}{D} = 86.12.$

22. Isobutyljodid, $C_4 H_9 J$.

Siedepunkt 119.5—120. $B_0 = 760.7$ mm.

$V_4 = 8.3249$ $\quad D^{120}_4 = 1.4335$

$P = 11.9340$ $\quad \frac{M}{D} = 128.28.$

23. Isoamyljodid, $C_5 H_{11} J$.

Siedepunkt 148—148.5. $B_0 = 755.3$ mm.

$V_4 = 7.7205$ $\quad D^{148}_4 = 1.3098$

$P = 10.1130$ $\quad \frac{M}{D} = 151.08.$

24. Jodbenzol, $C_6 H_5 J$.

Siedepunkt 187.5—188. $B_0 = 754.5$ mm.

$D^0_4 = 1.8578$ $\quad D^{56.8}_4 = 1.7732$ $\quad D^{135.5}_4 = 1.6486$

$D^{11}_4 = 1.8403$ $\quad D^{79.2}_4 = 1.7374$

$V^t_{t_1} = 1 + 0.00081959\,t + 0.0000004697\,t^2 + 0.0000000029025\,t^3$

$D^{188}_4 = 1.5612$ $\quad \frac{M}{D} = 130.55.$

25. Propylamin (normal), $C_3H_7NH_2$.

Siedepunkt 49.3—49.8. $B_0 = 755.5$ mm.

	I.	II.
V_4	= 7.7091	7.7000
P	= 5.3051	5.3007
$D_4^{49.5}$	= 0.6882	0.6884
$\frac{M}{D}$	= 85.61	85.60.

26. Allylamin, $C_3H_5NH_2$.

Siedepunkt 56—56.5. $B_0 = 756.2$.

	I.	II.
V_4	= 7.6844	7.6734
P	= 5.5796	5.5709
D_4^{50}	= 0.7261	0.7260
$\frac{M}{D}$	= 78.38	78.38.

27. Isobutylamin, $C_4H_9NH_2$.

Siedepunkt 67.7. $B_0 = 755.7$ mm.

$V_4 = 7.7343$ $\quad D_4^{67.7} = 0.6865$

$P = 5.3100$ $\quad \frac{M}{D} = 106.16$

28. Amylamin, $C_5H_{11}NH_2$.

Siedepunkt 94.8—95. $B_0 = 754.2$ mm.

$V_4 = 7.7070$ $\quad D_4^{95} = 0.6848$

$P = 5.2790$ $\quad \frac{M}{D} = 126.84.$

29. Diäthylamin, $C_4H_{10}NH$ aus Nitrosodiäthylin.

Siedepunkt 55.5—56. $B_0 = 757.8$ mm.

	I.	II.	III. mit anderem Präparate
V_4	= 7.7170	7.7170	7.7043
P	= 5.1585	5.1597	5.1500
D_4^{56}	= 0.6684	0.6686	0.6684
$\frac{M}{D}$	= 109.05	109.02	109.05

30. Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$.

Siedepunkt 88.8—89. $B_0 = 758.3$ mm.

	I.	II.
V_4	= 7.7381	7.6451
P	= 5.1230	5.0625
D_4^{89}	= 0.6620	0.6622
$\frac{M}{D}$	= 153.82	153.77

31. Pyridin, C_5H_5N.

Siedepunkt 116—116.2. $B_0 = 759.5$ mm.

	I.	II.
V_4	= 7.6705	7.6512
P	= 6.7700	6.7506
D_4^{115}	= 0.8826	0.8823
$\frac{M}{D}$	= 89.34	89.38

32. Piperidin, $C_5H_{11}N$.

Siedepunkt 104.5—105. $B_0 = 755.7$ mm.

	I.	II.	III. mit neuem Präparate 6 Monate später
V_4	= 7.7200	7.6730	7.6986
P	= 6.0230	5.9980	6.0126
D_4^{105}	= 0.7801	0.7791	0.7810
$\frac{M}{D}$	= 108.76	108.90	108.64.

33. Anilin, $C_6H_5NH_2$.

Siedepunkt 183.1. $B_0 = 758.2$ mm.

	I.	II.	
V_4	= 7.7120	7.6972	Kopp fand 106.00
P	= 6.7480	6.7367	Thorpe fand 106.37.
D_4^{183}	= 0.8750	0.8752	
$\frac{M}{D}$	= 106.08	106.05	

34. Chinolin, C_9H_7N.

Synthetisch. Siedepunkt 234—234.5. $B_0 = 758.6$ mm.

$V_4 = 7.7179$ $\quad D_4^{234} = 0.9211$

$P = 7.1090$ $\quad \frac{M}{D} = 139.75.$

35. Nitromethan, CH_3NO_2.

Siedepunkt 101—101.5. $B_0 = 764.7$ mm.

	I.	II.
V_4	= 7.7143	7.6932
P	= 7.8975	7.8740
D^{101}_4	= 1.0237	1.0235
$\frac{M}{D}$	= 59.49	59.50.

36. Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$.

Siedepunkt 114—114.8. $B_0 = 760.7$ mm.

	I.	II.
V_4	= 7.6895	7.7221
P	= 7.1750	7.1932
$D^{114.5}_4$	= 0.9330	0.9328
$\frac{M}{D}$	= 80.24	80.26.

37. Jodamylnitrat, $C_5H_{11}NO_3$.

Siedepunkt 147.2—147.4. $B_0 = 757.8$ mm.

$V_4 = 8.2964$ $D^{147}_4 = 0.8698$

$P = 7.2162$ $\frac{M}{D} = 153.59$.

38. Acetonitril, CH_3-CN.

Siedepunkt 81.2—81.4. $B_0 = 757.3$ mm.

	I.	II.
V_4	= 7.6798	7.6906
P	= 5.4970	5.5011
$D^{81.3}_4$	= 0.7157	0.7153
$\frac{M}{D}$	= 57.21	57.25.

39. Propionitril, C_2H_5-CN.

Siedepunkt 97—97.2. $B_0 = 757.1$ mm.

$V_4 = 7.7511$ $D^{97}_4 = 0.7015$

$P = 5.4380$ $\frac{M}{D} = 78.28$ } Thorpe fand 78.35.

40. Valeronitril, C_4H_9CN.

Siedepunkt 129.3—129.5. $B_0 = 764.3$ mm.

$V_4 = 7.6926$ $D^{129}_4 = 0.6921$

$P = 5.3245$ $\frac{M}{D} = 119.70$.

41. Capronitril, $C_5 H_{11} C N$.

Siedepunkt 154. $B_0 = 762.1$ mm.

$V_4 = 7.6692$ $\quad D^{154}_4 = 0.6861$

$P = 5.2618$ $\quad \frac{M}{D} = 141.10.$

42. Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Siedepunkt 46.5. $B_0 = 766.5$ mm.

	I.	II.	
V_4	= 7.6789	7.6778	Thorpe fand 62.11.
P	= 9.3943	9.3936	
$D^{46.5}_4$	= 1.2233	1.2234	
$\frac{M}{D}$	= 62.06	62.06	

43. Allylsenföl, $C_3 H_5 N C S$.

Siedepunkt 151.3. $B_0 = 764.2$ mm.

	I.	II.	
V_4	= 7.7359	7.6965	Kopp fand 113.15.
P	= 6.7605	6.7279	
D^{151}_4	= 0.8739	0.8741	
$\frac{M}{D}$	= 113.13	113.11	

44. Phenylsenföl, $C_6 H_5 C N S$.

Siedepunkt 219.8. $B_0 = 748.8$ mm.

$V_4 = 7.6717$ $\quad D^{220}_4 = 0.9398$

$P = 7.2100$ $\quad \frac{M}{D} = 143.40.$

124. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber das Pyrrolylen.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir gezeigt, dass das Trimethylpyrrolidylammoniumjodid bei der Destillation mit Aetzkali in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_4H_6 gespalten wird, den wir Pyrrolylen genannt haben. Derselbe giebt mit Brom ein festes, bei 118° schmelzendes Tetrabromid und eine flüssige Bromverbindung, die wir damals nicht näher untersucht hatten. Wir haben damals die Vermuthung ausgesprochen, dass das Pyrrolylen mit dem Butin identisch sein könnte, das Henninger[2]) aus dem Erythrit durch Destillation mit Ameisensäure erhalten hat. In der vorliegenden Mittheilung wollen wir versuchen, die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe zu beweisen.

Wir haben zunächst versucht, nach der von Henninger angedeuteten Methode, das Butin der Erythrites zu verdichten, indem wir die bei der Reaction entstehenden gasförmigen Producte durch eine mit Schnee und Kochsalz abgekühlte Röhre leiteten. Man erhält auf diese Weise eine leicht bewegliche, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, jedoch in so kleiner Menge, dass wir ebenso wie Henninger die Absicht aufgeben mussten, den Kohlenwasserstoff im freien Zustande zu untersuchen. Wir haben uns auf die Prüfung der daraus entstehenden Bromverbindungen beschränken müssen. Da Henninger in seinen sehr zahlreichen Publicationen[3]) über die Destillationsproducte des Erythrites mit Ameisensäure keine ausführliche Darstellung des von ihm eingehaltenen Verfahrens giebt, so wollen wir unsere Versuche genau beschreiben.

In einer mit einem Kühler verbundenen kleinen Retorte wurden je 20 g Erythrit mit je 80 g Ameisensäure (von der Dichte 1.22) destillirt. Die flüssigen Zersetzungsproducte wurden in einer tubulirten Vorlage aufgefangen, welche mit einem U-Rohr und einem Geissler'schen Kugelapparat verbunden war, die zur Zurückhaltung der Ameisensäuredämpfe und der sich entwickelnden Kohlensäure mit Aetzkalilösung angefüllt waren. Der Apparat bestand ausserdem aus einem zwischen zwei Kaliröhren sich befindenden, mit Schnee und Kochsalz abgekühlten U-Rohr, welches schliesslich mit den Absorptionsgefässen verbunden war. Dieselben waren aus einem Geissler'schen Kugelapparat und einem U-Rohr zusammengesetzt, welche mit einer Brom-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2081.

[2]) Diese Berichte VI, 70.

[3]) Bul. soc. chim. XIX, 2 und 145; XXXIV, 195; XXXV, 226 und 418; XXXIX, 625. Compt. rend. 98, 149.

lösung und Schwefelkohlenstoff beschickt wurden. Im dem abgekühlten Rohre fand, wie gesagt, die Condensation in sehr unvollkommener Weise statt.

Im Anfang der Operation destillirt nur unveränderte Ameisensäure und erst wenn ungefähr $^3/_4$ der Flüssigkeit übergegangen sind, beginnt die Gasentwickelung, welche die Destillation der von Henninger beschriebenen flüssigen Zersetzungsproducte begleitet. Ein Antheil der gasigen Producte durchstreicht den ganzen Apparat ohne zurückgehalten zu werden. Es ist zweckmässig, um eine gute Ausbeute an Bromverbindungen zu erhalten, dass die Operation langsam geführt werde. Nach einiger Zeit bemerkt man, dass die erste Kugel des mit Bromlösung gefüllten Geissler'schen Apparates sich nach und nach entfärbt. Die Operation ist beendigt, wenn die Gasentwickelung aufhört.

Auf diese Weise wurden ungefähr 100 g Erythrit destillirt. Die erhaltenen Bromlösungen hinterliessen beim Abdunsten ein röthlich gefärbtes, kampferartig riechendes Oel, das theilweise erstarrte. Beim Behandeln des halbflüssigen Productes mit kaltem Petroleumäther bleibt die feste Verbindung ungelöst, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Beim Erkalten der alkoholischen Lösungen schied sich dieselbe in Form von ungefärbten, geruchlosen Nadeln aus, welche bei 118—119° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6Br_4$
C	13.00	12.83 pCt.
H	1.81	1.60 »
Br	85.54	85.56 »
	100.35	99.99 pCt.

Das so erhaltene Tetrabromid, welches zweifelsohne die von Henninger beschriebene Verbindung darstellt, obwohl dieser Chemiker dafür den Schmelzpunkt 116° gefunden hat[1]), ist in allen seinen Eigenschaften durchaus identisch mit dem Tetrabromid, das wir aus dem Pyrrolidin erhalten haben. In unserer oben angeführten Abhandlung haben wir einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, 117—118°, angegeben, eine Probe der von unserer vorjährigen Untersuchung herstammenden Substanz zeigte jedoch nach einigem Umkrystallisiren auch den constanten Schmelzpunkt 118—119°. Unter dem Mikroskop betrachtet zeigen die Kryställchen der Bromverbindung von verschiedener Herkunft genau dieselben Formen.

[1]) Diese Berichte VI, 70.

Der Petroleumäther, welcher zur Trennung des eben beschriebenen festen Tetrabromides von der flüssigen Bromverbindung gedient hatte, wurde abgedunstet, um auch das zweite Reactionsproduct zu gewinnen. Es hinterbleibt ein braunrothgefärbtes Oel, welches bei vermindertem Drucke fractionirt destillirt wurde. Bei ungefähr 12 cm Druck geht Anfangs eine noch Petroläther haltige Flüssigkeit über, und später bei 195—198° destillirt der Hauptantheil des Productes; die letzten über 200° siedenden Fractionen sind fest und enthalten vorwiegend das schon beschriebene Tetrabromid. Bei einer zweiten Destillation siedete die Hauptfraction zwischen 190 und 195° bei dem oben angegebenen Druck. Es stellte dieselbe eine gelbgefärbte, schwere Flüssigkeit dar von deutlich kampferartigem Geruch, die nach einiger Zeit theilweise erstarrte. Mit Hülfe einer Kältemischung konnte die ganze Flüssigkeit zum Krystallisiren gebracht werden, und die einmal erstarrte Masse blieb dann fast vollständig fest auch bei gewöhnlicher Temperatur. Die neue Verbindung wurde durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Petroläther gereinigt. Es scheiden sich beim langsamen Abdunsten grosse, prismatische oder tafelartige, farblose Krystalle aus, die leicht mechanisch von den Krystallnädelchen der bei 118—119° schmelzenden Bromverbindung getrennt werden können. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 39—40° und ist etwas flüchtig auch bei gewöhnlicher Temperatur; er hat einen kampferartigen Geruch. Die grossen Krystalle lassen sich schwer pulverisiren wegen ihrer talkartigen Consistenz.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_8Br_4$	Berechnet für $C_4H_4Br_4$	
C	13.12	13.00	12.90	12.83	12.90	pCt.
H	1.72	1.75	1.68	1.60	1.07	»
Br	—	—	85.67	85.56	86.02	»

In unserer schon citirten Mittheilung haben wir erwähnt, dass aus dem Trimethylpyrrolidylammoniumjodid ausser dem bei 118—119° schmelzenden Tetrabromid auch eine flüssige Bromverbindung erhalten wurde, die wir damals nicht näher untersucht hatten. Die in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufgehobene Substanz hatte sich aber im Laufe der Zeit in eine feste Krystallmasse verwandelt. Es war naheliegend, zu vermuthen, dass der so erhaltene Körper identisch sein würde mit dem eben beschriebenen, bei 39—40° schmelzenden Bromproduct. In der That konnten daraus durch Umkrystallisiren aus Petroläther die bei 39—40° schmelzenden, grossen Krystalle erhalten werden. Die Identität der aus dem Pyrrolidin und aus dem Erythrit erhaltenen Krystalle dieser Verbindung wurde durch eine vom Hrn. La Valle auf unseren Wunsch angestellte krystallographische Untersuchung vollkommen bestätigt.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther gezogenen Krystalle gaben bei der Messung folgende Resultate:

Krystallsystem:

Trimetrisch.

Constanten:

$a : b : c = 0.97757 : 1 : 1.68200.$

Beobachtete Formen:

(001), (111), (335), (331), (101), (032), (100) (010). Fig. 3.

Combinationen:

(001) (111) (335) (331) (101) (010),
(001) (111) (335) (331) (032),
(001) (111) (335) (331) (032) (100).

Fig. 1.

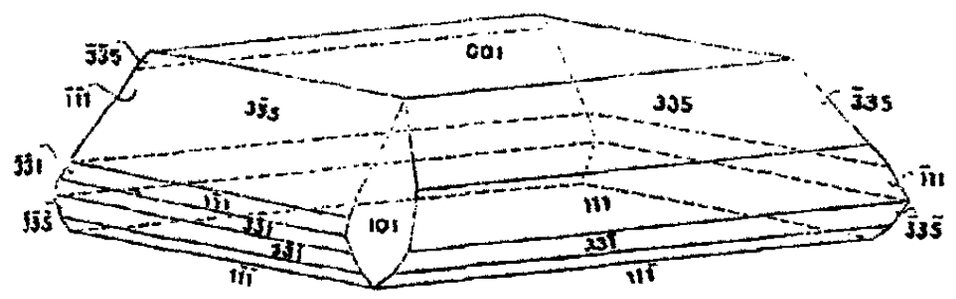


Fig. 2.

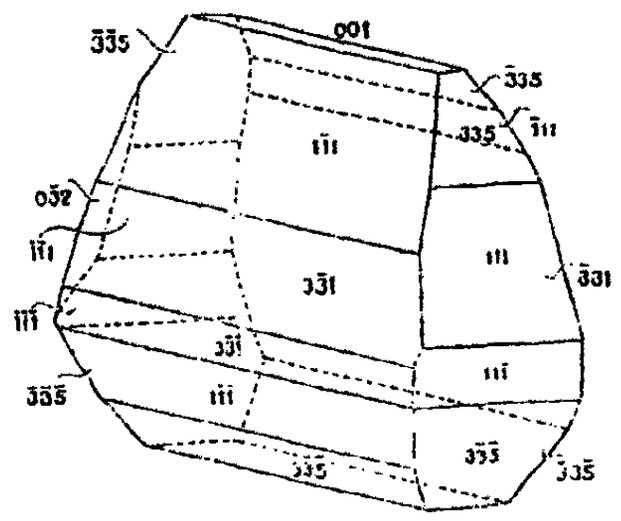
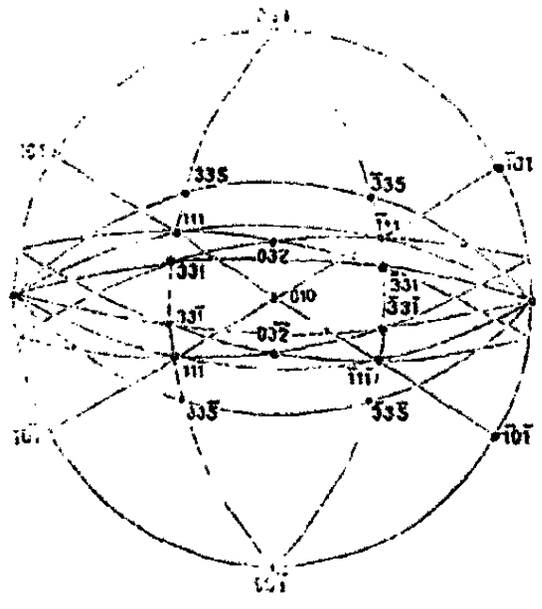


Fig. 3.



Winkel	Gemessen		n	Berechnet
	Grenzwerthe	Mittel		
111 : $\bar{1}11$	82° 37′ — 82° 43′	82° 39′	3	*
001 : 111	67° 3′ — 67° 41′	67° 26′	24	*
111 : 331	14° 35′ — 14° 57′	14° 47′	10	14° 40′ 47″
001 : 335	54° 50′ — 56° 41′	55° 27′	10	55° 17′ 33″
111 : 335	12° 0′ — 12° 15′	12° 5′ 40″	10	12° 8′ 27″
111 : 1$\bar{1}$1	—	80° 42′	1	80° 24′ 32″
335 : 3$\bar{3}$5	—	70° 25′	1	70° 9′ 6″
335 : $\bar{3}$35	—	71° 49′	1	72° 0′ 30″
335 : $\bar{1}$11	—	78° 4′	1	78° 23′ 15″
111 : 3$\bar{3}$5	75° 4′ — 76° 48′	75° 56′	2	76° 21′ 56″
001 : 101	57° 17′ — 58° 28′	—	2	59° 50′ 21″
101 : 335	—	36° 44′	2	37° 24′ 22″
101 : 331	46° 31′ — 47° 0′	46° 45′ 30″	2	47° 3′ 0″
001 : 032	67° 16′ — 67° 21′	67° 19′	2	68° 23′ 0″
032 : 331	—	46° 5′	1	46° 1′ 50″
032 : 111	—	42° 12′	1	42° 8′ 26″
032 : 335	—	41° 36′	1	41° 55′ 30″

Spaltbarkeit leicht und vollkommen nach (001).

Optische Formel $+$ b a c.

Ebene der optischen Axen parallel zu (100).

Spitze Bisectrix positiv normal zu (001).

Dispersion $\varrho < r$.

Scheinbarer Winkel der optischen Axen (bei gewöhnlichem Licht) circa 57°.

Die Kryställchen sind meistentheils tafelartig nach der Fläche 001 ausgebildet und zeigen den durch Fig. 1 dargestellten Habitus, seltener entsprechen sie der Fig. 2. Sie waren scheinbar gut ausgebildet; die Streifung auf der Zone (001 : 111) machte jedoch die Messung unsicher. Die vorliegenden Resultate finden jedoch in der Interferenzfigur, die genau normal zu (001) steht, ihre Bestätigung.

Aus unseren Versuchen geht somit hervor, dass sowohl aus dem Erythrit, als auch aus dem Pyrrolidin die gleichen Producte erhalten werden: zwei Tetrabromide, wovon das eine bei 118—119° schmilzt, während das andere sich schon bei 39—40° verflüssigt.

Die oben angegebenen Analysen führen für beide Verbindungen zu der Formel $C_4H_6Br_4$. Ob hier ein Isomeriefall vorliegt oder ob vielleicht der einen oder der anderen Verbindung die Formel $C_4H_4Br_4$ zukommen könnte, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden, da die von den zwei Formeln geforderten Wasserstoffmengen sich nur um 0.53 pCt. von einander unterscheiden.

Wir müssen noch anführen, dass wir uns vergeblich bemüht haben, die Dampfdichte der beiden Substanzen zu bestimmen, da sie sich dabei beide theilweise zersetzen.

Schliesslich wollen wir noch eines Versuches gedenken, den wir angestellt haben in der Absicht, von den genannten Tetrabromiden durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zum Pyrrol zu gelangen. Die Reaction könnte dabei die folgende sein:

$$C_4H_6Br_4 + NH_3 = C_4H_5N + 4HBr.$$

Beim Erhitzen der zwei Verbindungen mit gesättigtem, alkoholischem Ammoniak auf 120° in zugeschmolzenen Röhren erfolgt die Reaction bei beiden Körpern in nahezu gleicher Weise. Es entsteht eine weissliche, schwerlösliche Masse, und die alkoholischen, davon abfiltrirten Lösungen, durch vorsichtige Destillation vom überschüssigen Ammoniak befreit, färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan sehr intensiv roth. Mit Isatin in eisessigsauerer Lösung geben sie jedoch nur eine grüne Färbung. Es lässt sich daher nicht sicher behaupten, dass sich Pyrrol, wenn auch in geringer Menge, gebildet habe.

Roma, Istituto chimico, 21. Februar 1886.

125. Hugo Oppenheimer: Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Terephtalaldehyd.

[Erste Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. März.)

Bekanntlich unterscheiden sich die Aldehyde der aromatischen und Fettreihe wesentlich in ihrem Verhalten gegen Ammoniak. Während diese nämlich direct Ammoniak addiren, bilden jene unter Zusammentreten von drei Molekülen und Wasserabspaltung die Hydrobenzamide. Diese Reaction wurde erprobt bei fast allen einfachen aromatischen Aldehyden, dagegen nie in Anwendung gebracht auf einen Doppelaldehyd.

Der von Grimaux [1]) entdeckte Terephtalaldehyd bot für die diesbezüglichen Versuche ein geeignetes Ausgangsmaterial.

Die Einwirkung von Ammoniak auf diesen Doppelaldehyd verläuft verschieden je nach der Anwendung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak.

Letzteres bildet nämlich Xylylidendiamin $C_6H_4(CH{:::}NH)_2$ (1 . 4), während bei Einwirkung des wässrigen Ammoniaks die eine der beiden Aldehydgruppen nicht in Reaction tritt und ein Trialdehyd des Hydrobenzamids entsteht.

Es zeigt sich hier wieder die bereits von Löw [2]) beobachtete merkwürdige Erscheinung, dass die zweite Aldehydgruppe bisweilen ihren Charakter als solche vollständig verleugnet und eine ungewöhnliche Festigkeit besitzt. Dieser hohe Grad von Beständigkeit der in Parastellung befindlichen Aldehydgruppe tritt am auffallendsten hervor bei dem Verhalten der Terephtalaldehydsäure gegenüber Ammoniak. Während nämlich die Opiansäure, ebenfalls eine Aldehydsäure, bei der sich jedoch die Carboxyl- und Aldehydgruppe nicht in Parastellung befinden, mit Ammoniak reagirt und Opiammon liefert, bleibt die Terephtalaldehydsäure vollständig unverändert, wie die Analyse des Silbersalzes ergab.

I. Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Terephtalaldehyd.

Versetzt man Terephtalaldehyd in fein gepulvertem Zustande mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Ammoniak, so macht sich schon nach wenig Augenblicken eine starke Reaction bemerkbar. Die Masse wird, wenn kein allzugrosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, gelatinös fest, während sich gleichzeitig eine Erhöhung der Temperatur geltend macht, die zweckmässig durch Abkühlung gemildert wird. Unter häufigem Umschütteln wird das Gemisch 6—8 Tage stehen gelassen, bis sich der am Boden des Gefässes abgesetzte Niederschlag nicht weiter vermehrt. Dieser Niederschlag stellt sich als ein weiches, weisses Pulver dar, das sich unter dem Mikroskope als aus kleinen, verfilzten Nädelchen bestehend erweist. Das Product ist fast vollständig unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren lösen es unter Zersetzung, wobei sich der durch seine Eigenschaften wohlcharakterisirte Terephtalaldehyd abscheidet und das entsprechende Ammoniumsalz gebildet wird.

Es war von vornherein nach Analogie der Bildung von Hydrobenzamid aus Benzaldehyd zu erwarten, dass hier ein Körper entstand,

---

[1]) Grimaux, Compt. rend. 83, 825.
[2]) Löw, Ann. Chem. Pharm. 231, 382.

bei dem mehrere Moleküle unter Wasserabspaltung sich vereinigten, doch erschien es wahrscheinlich, dass beide Aldehydgruppen mit Ammoniak reagiren würden. Als jedoch der durch öfteres Behandeln mit Alkohol von etwa unverarbeitetem Terephtalaldehyd befreite Körper der Analyse unterworfen wurde, zeigte es sich, dass derselbe noch sauerstoffhaltig war, und stimmten die Resultate sehr gut auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_3N_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.39	75.25 pCt.
H	4.71	4.92 »
N	7.33	7.39 »
O	12.57	— »
	100.00	

Diese empirische Formel stimmt aber überein mit einer dem Hydrobenzamid analogen Verbindung, wobei eine der beiden Aldehydgruppen intact geblieben, also einem Hydrobenzamidtrialdehyd von der Constitution

$$CHO\cdots C_6H_4\cdots CH$$
$$CHO\cdots C_6H_4\cdots CH{=}{=}N_2$$
$$CHO\cdots C_6H_4\cdots CH$$

Ebenso wie das Hydrobenzamid ist dieser Körper völlig neutral, ohne jede basische Eigenschaften verbindet er sich nicht mit Säuren; wie bereits erwähnt, zerlegt er sich selbst durch verdünnte Säuren in seine Componenten. Dagegen verhält er sich vollkommen wie ein aromatischer Aldehyd; er liefert eine schön schwefelgelbe Phenylhydrazinverbindung und lässt sich leicht zur entsprechenden Säure oxydiren.

Wird diese Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat ausgeführt, so erhält man quantitativ eine in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Täfelchen krystallisirende Säure, die Hydrobenzamidtricarbonsäure. Die Analyse des Silbersalzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	42.66	42.70 pCt.

Dieselbe Säure musste voraussichtlich entstehen, wenn die Terephtalaldehydsäure mit Ammoniak behandelt wurde. Es zeigte sich jedoch die eingangs erwähnte, unerwartete Erscheinung, dass diese Säure mit Ammoniak nicht reagirte.

II. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Terephtalaldehyd.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd trocknes Ammoniakgas, so scheidet sich nach längerem Stehen ein aus äusserst spröden, glasartigen Krystallen bestehender Niederschlag

ab, während sich aus der abfiltrirten Lösung noch wenig von derselben Substanz durch Wasserzusatz erhalten lässt. Der Körper reagirt in alkoholischer Lösung neutral, ist unschmelzbar und färbt sich beim Erhitzen gelb bis braun. Alkohol und Aether vermögen ihn nur sehr wenig zu lösen. Beim Auflösen in Säuren wird er in Terephtalaldehyd und Ammoniak zerlegt, was auch beim Kochen mit Wasser oder Alkalien geschieht. Die Verbindung enthält keinen Sauerstoff mehr und giebt mit Phenylhydrazin keine Verbindung. Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, die auf die Formel $C_8H_8N_2$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	72.72	72.63 pCt.
H	6.07	6.27 »
N	21.21	21.30 »

Diese Formel entspricht aber einer Verbindung von einem Molekül Terephtalaldehyd mit zwei Molekülen Ammoniak unter Austritt von zwei Molekülen Wasser, einem Xylylidendiamin von der Constitution:

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=}NH\ (1)\\ CH{=}NH\ (4)\end{cases}.$$

Genau derselbe Körper entsteht durch Ueberleiten von trocknem Ammoniakgas über fein gepulverten Terephtalaldehyd, wobei sich reichliche Mengen Wassers absetzen. Die Analyse ergab genau dieselben Zahlen, wie diejenige des Productes mit alkoholischem Ammoniak. Der Versuch wurde auch in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Terephtalaldehyd mit Ammoniakgas behandelt wurde, wobei zugleich dafür Sorge getragen war, dass das freiwerdende Wasser nicht entweichen konnte. Es ergab sich dabei eine Gewichtszunahme, die auf eine Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak schliessen lässt. Sie betrug 24.89 pCt., während die Theorie 25.37 pCt. verlangt. Es wäre somit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger Formel gegeben.

Weitere Untersuchungen über das Verhalten dieses interessanten Doppelaldehyds sind im Gange, und werden deren Resultate später mitgetheilt werden.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. von Baeyer sowie Hrn. Dr. Homolka für die freundliche Unterstützung, die sie mir bei Ausführung der Arbeit zu Theil werden liessen, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

München, den 9. März 1886.

126. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der isomeren «-Naphtylaminsulfosäuren.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. März.)

In meiner ersten Mittheilung[1]) über dieses Thema habe ich gezeigt, dass «-Naphtylamin, unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung wasserhaltiger Schwefelsäure unterworfen[2]), immer nur eine Sulfosäure und zwar die von Piria zuerst entdeckte Naphtionsäure liefert. Ganz anders aber verhält sich diese Base, wenn bei ihrer Sulfirung die Gegenwart des Wassers völlig ausgeschlossen wird, oder wenn man, mit anderen Worten, mit rauchender Schwefelsäure arbeitet.

Die Einwirkung der rauchenden Säure auf freies α-Naphtylamin ist ziemlich heftig und das Reactionsproduct enthält viel schwarze Verunreinigungen. Ganz glatt aber verläuft der Process bei der Behandlung salzsauren Naphtylamins mit rauchender Schwefelsäure. Das nachfolgende Verfahren entstammt, ebenso wie die früheren, der Technik.

Scharf getrocknetes, salzsaures α-Naphtylamin wird fein gepulvert und portionenweise in rauchende Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, welche mit Schnee oder Eis gut gekühlt wird. Das Salz wird jedesmal sofort unter Zischen und Salzsäureentwicklung gelöst. Man unterbricht die Reaction noch ehe die ganze, auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist und giesst die Reactionsmasse auf gehacktes Eis. Die entstandene Säure scheidet sich als schleimiges Gerinnsel aus. Sie wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in das Calcium- und dieses in das Natriumsalz übergeführt. Zur weiteren Reinigung wird die Lösung des Natriumsalzes zur Syrupdicke verdampft. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz wird abgepresst, in Alkohol gelöst, die Lösung von einigen dunklen Flocken filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Die so erhaltenen hellen Krusten des Natriumsalzes werden aus sehr wenig Wasser mehrmals umkrystallisirt und dadurch in Form schneeweisser, hellglänzender, weicher Blätter erhalten. Dieselben müssen, nach Entfernung der Mutterlaugen rasch, am besten im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, weil ihr Bestreben, sich am Licht und in der Luft zu färben, viel grösser ist, als das der isomeren Naphtionsäure.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 55.

[2]) Die Versuchsbedingungen können in noch weiteren Grenzen geändert werden als ich sie angab. Ein aus 1 Theile α-Naphtylamin und 3 Theilen Schwefelsäure bei 130° erhaltenes Product bestand z. B. im wesentlichen ebenfalls nur aus Naphtionsäure.

Aus der Lösung des so erhaltenen Natriumsalzes fällen Säuren die freie Säure in schneeweissen, käsigen, dem frisch gefällten Chlorsilber ähnlichen Flocken, welche sich auch bei längerem Kochen nicht verändern. Unter dem Mikroskop erscheinen diese Flocken als kugelige Conglomerate ausserordentlich feiner Nädelchen.

Die neue Säure löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser. Beim Erkalten fällt sie in den beschriebenen käsigen Flocken aus.

Im Exsiccator bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet, erwies diese Säure sich, im Gegensatz zur Naphtionsäure, als wasserfrei. Mit der wässrigen Lösung wurden zwei Löslichkeitsbestimmungen bei 15° C. ausgeführt. Dieselben ergaben

1 : 934 und 1 : 945.

Diese Säure besitzt also etwa die vierfache Löslichkeit der Naphtionsäure. Die wässrigen Lösungen dieser Säure sind fluorescent, wenn auch in geringerem Grade als die der Naphtionsäure.

Aus der freien Säure wurden das Baryum- und Calciumsalz durch Kochen mit den entsprechenden Carbonaten bereitet. Dieselben sind, ebenso wie das Natriumsalz, ungemein leicht löslich und krystallisiren wie dieses in schneeweissen, perlmutterglänzenden, weichen Blättern.

Ich habe mich vergeblich bemüht, durch exacte Krystallwasserbestimmungen in diesen drei Salzen genaue analytische Belege für die Verschiedenheit dieser Säure von der Naphtionsäure beizubringen. Alle drei beginnen schon während des Trocknens unter Mattwerden zu verwittern; im Exsiccator schreitet dieser Process bis zum Verlust des gesammten Krystallwassers fort.

Eine Probe des lufttrocknen Natriumsalzes, welche schon deutliche Spuren von Verwitterung zeigte, verlor im Exiccator während 18 Tagen täglich an Gewicht, im Ganzen 21.07 pCt. Beim hierauf folgenden Erhitzen auf 110° wurden weitere 3.1 pCt. verloren, was einem Gesammtverlust von 24.17 pCt. entspricht und auf einen ursprünglichen Krystallwassergehalt von 5 Molekülen hindeutet, welcher 26.9 pCt. Wasser verlangt.

Das entwässerte Salz wurde der Analyse unterworfen und ergab bei derselben die erwarteten Zahlen.

Ber. für $C_{10}H_8NSO_3Na$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	48.98	48.02	—	—	—	pCt.
H	3.27	4.00	—	—	—	»
N	5.71	—	5.43	—	—	»
S	13.06	—	—	13.04	—	»
O	19.59	—	—	—	—	»
Na	9.39	—	—	—	9.10	»

Das Calciumsalz verlor im Exsiccator sein gesammtes Wasser, und zwar eine der Formel

$$(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 6H_2O$$

ungefähr entsprechende Menge.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	18.24	18.87 pCt.

Das Baryumsalz verlor ebenfalls schon im Exsiccator sein gesammtes Wasser. Es wurden 20.9 pCt. gefunden, während sich für die Formel

$$(C_{10}H_8SO_3)_2Ba + 8H_2O$$

20.0 pCt. berechnen.

Die Salze der Naphtionsäure zeigen, wie schon Piria gefunden hat, durchaus keine Neigung zum Verwittern, sondern verlieren fast alle ihr Krystallwasser erst bei Temperaturen über 100°. Der schon in diesem verschiedenen Verhalten der beiden Isomeren liegende Beweis ihrer Verschiedenheit wird durch das chemische Verhalten derselben vollinhaltlich bestätigt. Die Einwirkung der schon für die Naphtionsäure[1]) benutzten Reagentien ist eine ganz andere, und beweist, dass die neue Säure oxydirenden Einflüssen weit zugänglicher ist, als die Naphtionsäure.

In einer Lösung des Natriumsalzes bewirken:

$AgNO_3$ bei gelindem Erwärmen Rothfärbung und Abscheidung metallischen Silbers.

$AuCl_3$ augenblickliche Rothfärbung und Goldausscheidung.

$HgCl_2$ keinerlei Veränderung.

$PtCl_4$ hellgelbe Fällung, beim Erhitzen dunkle Lösung.

$CuSO_4$ Reduction unter intensiver Rothfärbung.

Fe_2Cl_6 sofortige Reduction unter intensiver Rothfärbung.

Durch salpetrige Säure wird die neue Säure leicht und glatt diazotirt. Die entstehende Diazoverbindung ist der Diazonaphtionsäure sehr ähnlich, von citronengelber Farbe. Sie ist schwerer löslich als die Amidosäure, denn eine klare, kalte, gesättigte Lösung der letzteren wird bei der Diazotirung alsbald gelblich getrübt. Beim Kochen mit Salpetersäure wird diese Diazoverbindung, ebenso wie die der Naphtionsäure, unter Abspaltung der Sulfogruppe glatt in Binitronaphtol übergeführt.

Auch in ihren gefärbten Abkömmlingen unterscheidet die neue Säure sich von der Naphtionsäure. Der aus der letzteren in Verbindung mit β-Naphtol sich ableitende rothe Azofarbstoff (das käufliche Echtroth, Rocellin) ist weit leichter löslich und von gelberer Nuance, als das entsprechende Derivat der eben beschriebenen Säure.

[1]) Loc. cit. S. 57, wo in Folge eines Druckfehlers statt $HgCl_3$, $AgCl$ steht, was ich hiermit berichtigen möchte.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, in Kürze zusammenzustellen, was bis heute über die Sulfosäuren des α-Naphtylamins bekannt geworden ist.

Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass durch directe Sulfirung bis jetzt mehr als zwei verschiedene isomere Sulfosäuren aus dem α-Naphtylamin hergestellt worden sind. Es sind dies

1. Die Piria'sche Naphtionsäure und
2. Die heute von mir charakterisirte Säure, für welche ich die ausschliessliche Benutzung des von Beilstein[1]) in seinem »Handbuch« angewendeten Namens »Naphtalidinsulfosäure« vorschlage.

Von den vorhandenen Literaturangaben beziehen sich demgemäss alle auf die Naphtionsäure, mit Ausnahme der Arbeit von Schmidt und Schaal[2]), welche schwach rauchende Schwefelsäure verwendeten und dabei ein Gemisch beider Säuren erhielten.

Ausser diesen beiden direct erhaltenen Säuren existirt noch eine dritte, welche von Cleve durch Reduction derjenigen Nitronaphtalinsulfosäure erhalten wurde, deren Chlorid bei 113° schmilzt. Cleve hat diese Amidosäure, ebenso wie die zugehörige Nitrosäure auf das Sorgfältigste studiert und beschrieben[3]), und auch ich habe diese Säure dargestellt und mit der Naphtalidinsulfosäure verglichen. Obgleich nun die Aehnlichkeit beider sehr gross ist, wage ich dennoch nicht, dieselben als identisch anzusprechen. In ihren Eigenschaften, ihrer Neigung, sich zu rothen und violetten Farbstoffen zu oxydiren. sind beide Körper sich sehr ähnlich. Die Salze der Cleve'schen Säure krystallisiren ebenso wie die der Naphtalidinsulfosäure in sehr leicht löslichen, perlglänzenden Blättchen, welche ebenfalls das Bestreben haben, zu verwittern und schon unter 100° ihr gesammtes Krystallwasser zu verlieren. Dagegen ist es Cleve gelungen, ein Silbersalz seiner Säure darzustellen; er hat ferner für sämmtliche Salze Krystallwassermengen gefunden. die von den für die naphtalidinsulfosauren Salze beobachteten sehr stark abweichen. Ich möchte daher einstweilen die Cleve'sche Säure unter der Bezeichnung »Amidonaphtalinsulfonsäure« als drittes Isomeres betrachten.

Was nun die Constitution dieser Säuren anbelangt, so hat Cleve versucht, dieselbe für die Naphtionsäure sowohl[4]), wie für die Amidonaphtalinsulfosäure[5]) festzustellen, indem er diese Säuren durch die

---

[1]) Beilstein. Handbuch 1224.

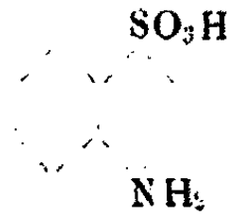
[2]) Diese Berichte VII, 1367.

[3]) P. T. Cleve. Verhandl. der schwed. Academie der Wissensch. 1875. S. 24 ff.

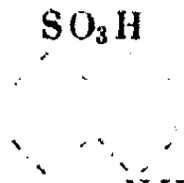
[4]) Cleve. Om Naftionsyrans Constitution: Verhandl. der schwed. Academie der Wissensch. 1876. S. 39.

[5]) Cleve. Verhandl. der schwed. Academie der Wissensch. 1875. S. 28.

Diazoverbindungen hindurch in die entsprechenden α-Naphtolsulfosäuren überführte und diese mit Kalihydrat schmolz. Dabei erhielt er Dioxynaphtaline, welche mit keinem der bisher bekannten identisch sind und daher keinen Schluss auf ihre Constitution zulassen. Mittelst der Phosphorpentachloridreaction erhielt er aus der Naphtionsäure das β-Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 67.5°, welchem die Stellung α_1 α_2 zugeschrieben wird. Es scheint also diese Stellung auch der Naphtionsäure zuzukommen. Mit der Amidonaphtalinsulfosäure hat er diese Reaction nicht durchgeführt, bedenkt man aber, dass dieselbe durch Reduction aus einer Nitrosäure erhalten wird, welche sowohl durch Sulfirung von Nitronaphtalin als auch durch Nitrirung von α-Naphtalinsulfonsäure entsteht, so gelangt man zu dem Schlusse, dass beide Seitenketten in der α-Stellung sich befinden. Da nun die α_1- α_2-Stellung sehr wahrscheinlich der Naphtionsäure zukommt, so müssen die beiden Seitenketten auf die zwei Kerne vertheilt sein, und es erscheint wahrscheinlich, dass diese Vertheilung dieselbe ist, wie die für das gewöhnliche Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 216°. Für dieses wird nun allgemein die α_1- α_2-Stellung angenommen [1]). Es ergiebt sich daher als wahrscheinlichste Constitution der genannten Säuren:



Naphtionsäure



Amidonaphtalinsulfonsäure,

während die Constitution der Naphtalidinsulfonsäure vorläufig unentschieden bleiben muss. Ich bin mit Versuchen zur Entscheidung dieser Frage beschäftigt und werde nach Erlangung positiver Resultate über dieselben berichten.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.
10. März 1886.

[1]) Die Resultate der Cleve'schen Kalischmelzen stehen mit obiger Ableitung nicht im Einklang. Es hätte aus der Naphtionsäure Hydronaphtochinon vom Schmelzpunkt 176°, aus der Amidonaphtalinsulfonsäure das Dioxynaphtalin von Ebert und Merz vom Schmelzpunkt 186° entstehen müssen. Bei der bekannten Unsicherheit der durch diese Methode erzielten Resultate ist auf diese Differenz geringes Gewicht zu legen.

127. O. Widman und J. A. Bladin: Ueber die Oxydation des Cymols und das sogenannte Nitrocymol.

(Eingegangen am 11. März.)

Der eine von uns (Widman) hat früher gezeigt, dass die Carboxylgruppe eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe beeinflusst, und zwar zur Bildung von Isopropyl prädisponirt. Um die Richtigkeit dieses Satzes in noch mehreren Fällen zu prüfen, haben wir das Cymol und das Nitrocymol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{C_3}H_7$, in alkalischer Lösung mit Chamäleon oxydiren wollen. Vielleicht könnte dabei die Methylgruppe zuerst oxydirt werden, und dann sollte die normale Propylgruppe in Oxyisopropyl umgewandelt werden. Man hatte in solchem Falle zu erwarten, dass das Cymol die schon von R. Meyer[1]) dargestellte, bei 155—156° schmelzende Oxypropylbenzoësäure, das Nitrocymol aber die von dem einen von uns[2]) (Widman) schon beschriebene, bei 168° schmelzende Orthonitrooxypropylbenzoësäure geben würde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung theilen wir im Folgenden kurz mit.

Oxydation des Cymols mit Chamäleon in alkalischer Lösung.

1 Theil Cymol[3]) wurde mit der zehnfachen Menge Natronlauge (spec. Gewicht 1.25) gemischt und dazu concentrirte Kaliumpermanganatlösung nach und nach zugegossen. Die Reaction trat zuerst beim Erhitzen im Wasserbade ein und ging sehr langsam von Statten. Nachdem der Geruch nach Cymol ganz verschwunden war, wurde mit Alkohol entfärbt, der Manganniederschlag abfiltrirt, das Filtrat abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Dabei trübte sich die Lösung. Der in geringer Menge sich abscheidende Körper wurde nach dem Abfiltriren leicht als Terephtalsäure erkannt. Die filtrirte Lösung wurde mit Aether extrahirt, nach dessen Abdestilliren ein Oel zurückblieb, welches bald zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde aus heissem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt und schied sich dabei in langen, farblosen, bei 156—157° schmelzenden Nadeln ab. Der Körper

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 234.

[2]) Diese Berichte XIX.

[3]) Das für diese Untersuchung angewandte Cymol war von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und durch fractionirte Destillation bis auf ganz constanten Siedepunkt gereinigt.

zeigt alle von R. Meyer[1]) angegebenen Eigenschaften der Oxypropylbenzoësäure und ist auch wie diese zusammengesetzt.

	Gefunden	Berechnet
C_{10}	66.73	66.67 pCt.
H_{12}	7.00	6.67 »
O_3	—	26.66 »
		100.00 pCt.

Ganz wie die aus der Cuminsäure dargestellte Oxypropylbenzoësäure geht unsere Säure beim Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure in die schwerlösliche, in kleinen Blättern krystallisirende, bei 160—161° schmelzende Propenylbenzoësäure über.

Ausser in Betreff der hier vorhergehenden Umlagerung der Propylgruppe ist dieser Vorgang der Oxydation auch in einer anderen Hinsicht bemerkenswerth. Wie zuerst Noack und nach ihm mehrere Forscher nachgewiesen haben, wird das Cymol von Salpetersäure oder Chromsäure in die Toluylsäure und Terephtalsäure übergeführt, d. h. bei der Oxydation mit diesen sauren Agentien wird die Propylgruppe in erster Linie angegriffen, während, wie unser Versuch zeigt, bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Chamäleon die Methylgruppe zunächst oxydirt wird. In der letzteren Weise geht auch übrigens die Reaction vor sich beim Durchgang des Cymols durch den thierischen Organismus[2]) und beim Schütteln desselben mit Kalilauge und Luft[3]). Der thierische Organismus wirkt somit wie ein alkalisches Oxydationsmittel.

Ueber das sogenannte Nitrocymol.

Landolph[4]) und Fittica[5]) haben gleichzeitig und in demselben Laboratorium die Nitroderivate des Cymols untersucht. Landolph ging von Campherecymol, Fittica von Ptychotiscymol und Thymocymol aus. Beide erhielten und beschrieben zwei verschiedene Nitrocymole, ein flüssiges (α) und ein festes, bei 125° schmelzendes (β).

Das flüssige soll die Constitution $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{C_3}H_7$ besitzen und dieses haben wir in angegebener Weise oxydiren wollen. Nach Fittica's Beschreibung soll man auf folgende Weise operiren, um die beiden Nitrocymole gleichzeitig darzustellen:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219. 234.
[2]) Diese Berichte V. 749; XI. 369; XII. 512.
[3]) Diese Berichte XIV, 1144.
[4]) Diese Berichte VI. 936.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 172. 313.

»Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht (150 bis 200 g zu 20 g Cymol), durch Untersalpetersäure orange gefärbt, wird auf 50° erwärmt; man lässt dann einige Tropfen Cymol zufliessen. Sobald die nicht heftige Reaction beginnt, kühlt man das Gefäss so lange, bis sie zu Ende ist. Jetzt wird tropfenweise Substanz zugefügt, in Absätzen und unter stetigem Abkühlen. Später giebt es auch bei vorsichtigem Verfahren (besonders im Sommer) nicht selten eine heftige Reaction; die Masse wird dunkler und fängt an zu schäumen. Dies ist der Zeitpunkt, bei welchem man den Inhalt des Gefässes rasch in kaltes Wasser zu giessen hat.« Landolph nitrirte ähnlich, nur mit dem Unterschiede, dass er die Säure möglichst farblos nahm. Auf diese Weise soll man hauptsächlich flüssiges Nitrocymol erhalten.

»Nach dem Eingiessen in Wasser trennt man die oben schwimmende, dickflüssige, braune Masse von der sauren Flüssigkeit, wäscht die Nitrosäuren mittelst einer warmen, wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron aus und unterwirft das gewonnene Oel der Destillation in Wasserdampf. Mit den Dämpfen verdichtet sich in der Vorlage das flüssige Nitrocymol, das schon an dem ihm eigenthümlichen, an Bittermandelöl erinnernden, penetranten Geruch leicht zu erkennen ist.«

Ganz auf dieselbe Weise stellten wir ein Quantum »α-Nitrocymol« dar, welches die angegebenen Eigenschaften besass. Es wurde der Oxydation mit Chamäleon in oben angegebener Weise unterworfen. Das Permanganat wurde anfangs leicht selbst in der Kälte reducirt. Nach in der Wärme vollbrachter Reaction und Abfiltriren des Manganniederschlages wurden beim Zusatze von Salzsäure eine grosse, weisse Fällung erhalten, welche ganz stickstofffrei war und sich als nichts anderes als Terephtalsäure erkennen liess. Das Filtrat wurde mit Aether ausgezogen, welcher beim Abdestilliren einen Rückstand lieferte, der nach zwei Umkrystallisationen aus Alkohol bei 156—157° schmolz. Bei angestellter Stickstoffprobe mit metallischem Natrium wurde auch diese Säure ganz stickstofffrei befunden, und die Analyse zeigte, dass sie nichts anderes als Oxypropylbenzoësäure war.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$
C	66.96	66.67 pCt.
H	6.96	6.67 »

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, enthielt das Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Cymol auch einen beträchtlichen Theil unangegriffenes Cymol, das die Entstehung der Oxypropylbenzoësäure veranlasst hatte.

Indessen konnten wir keinen stickstoffhaltigen Körper in dem Oxydationsproduct wiederfinden.

Dieses ganz unerwartete Ergebniss hat uns Anlass gegeben, die Versuche Cymol zu nitriren vielmals zu wiederholen. Wir sind dabei

in vielen Versuchen peinlich genau den Angaben Fittica's gefolgt. Wir haben zuweilen das von Fittica erwähnte Schäumen abgewartet, in anderen Versuchen es ganz vermieden, wir haben rothe Salpetersäure und fast ganz farblose Salpetersäure angewandt, wir haben die Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdämpfen in überschüssiger Sodalösung und in reinem Wasser nach sorgfältigem Waschen des in Aether aufgenommenen Oeles ausgeführt. In allen Fällen ergab es sich, dass die weit überwiegende Menge des Destillats, welches aus einem schwach gelben, entfernt nach Nitrobenzol riechendem Oele bestand, kaum eine Spur Stickstoff enthielt. Als das Oel für die Stickstoffprobe mit Natrium erhitzt wurde, destillirte es, ohne davon wesentlich angegriffen zu werden. Die Hauptmenge war im Wasserdampf leicht flüchtig, jedoch ging gegen das Ende der Destillation ein sehr kleiner Theil (nur einige Tropfen) sehr träge über, welcher einen anderen Geruch besass und stark stickstoffhaltig war. Diesen Körper haben wir der geringen Menge wegen nicht näher untersuchen können. Er stellt wahrscheinlich wirkliche Nitroderivate des Cymols dar.

Für ein näheres Studium von dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheil des Reactionsproductes haben wir im Ganzen 100 g Cymol in beschriebener Weise mit Salpetersäure behandelt. Das Destillat wurde mit Aether extrahirt und die Aetherlösung mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Nach Abdestilliren des Aethers im Wasserbade wurden 60 g gelbes Oel erhalten. Dieses wurde nun einer systematischen, fractionirten Destillation unterworfen. Ausser Alkohol und noch vorhandenem Aether wurden eine bei etwa 175° siedende Fraction, aus unangegriffenem Cymol bestehend, und eine bei 222.5—224° siedende Fraction erhalten. Zwischen diesen Temperaturgraden ging nur eine sehr unbedeutende Menge über. Oberhalb 230—250° destillirte noch ein Theil über, der nicht auf einen constanten Siedepunkt gebracht werden konnte. Diese Fraction färbte sich an der Luft bald roth. In dem Destillationsgefäss blieb ein wenig schwarzer Theer übrig. Das erhaltene Cymol betrug etwa 20 g, die zwischen 220° und 230° übergegangenen Fractionen etwa 15 g, wovon ungefähr die Hälfte bei 222.5—224° siedete.

Die Fraction 222.5—224° stellt ein farbloses Oel dar, das sich an der Luft allmählich gelb färbt und einen angenehmen, sehr an Acetophenon erinnernden Geruch besitzt. Es reducirt werder alkalische Kupferlösung noch Silberoxyd, gelöst in Ammoniak, giebt aber mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin krystallisirende Verbindungen und charakterisirt sich dadurch als ein Keton. Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $C_9H_{10}O$ ziemlich gut stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C_9	79.91	80.60 pCt.
H_{10}	7.71	7.46 »
O	—	11.94 »
		100.00 pCt.

Die Verbindung muss demnach als Paratolylmethylketon

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ COCH_3 & (4) \end{matrix}$$

aufgefasst werden. Sie ist zweifellos mit dem Tolylmethylketon identisch, welches Michaelis[1]) und auch A. Claus nach einer Mittheilung in dem uns eben zugegangenen Hefte dieser Berichte (234) aus Toluol und Essigsäureanhydrid (resp. Chloracetyl) bei der Anwesenheit von Aluminiumchlorid erhalten haben. Die Angaben über den Siedepunkt stimmen zwar nicht ganz gut überein, indem Michaelis ihn bei 217°, Claus bei 220° und wir bei 222.5—224° fanden, der Unterschied ist aber nicht grösser als er von den Ungenauigkeiten der Thermometer abhängen kann. Nach dem von uns benutzten Thermometer liegt der Siedepunkt des Cuminols bei 229—230°. Da der corrigirte Siedepunkt des Cuminols gewöhnlich als bei 236° liegend angegeben wird, sollte somit der wahre Siedepunkt des Paratolylmethylketons bei 229—230° liegen. Die Identität geht übrigens deutlich aus dem

Dibromderivate hervor. Das Oel wurde mit einem Ueberschuss an Brom übergossen. Bei schwachem Erwärmen trat eine heftige Bromwasserstoffentwickelung ein. Nach beendeter Reaction wurde das Product mit schwefliger Säure entfärbt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung scheidet sich dabei in grossen, dünnen, farblosen, bei 99° schmelzenden Blättern aus. Nach Michaelis liegt der Schmelzpunkt bei 100°.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8Br_2O$
N	55.06	54.89 pCt.

Methyltolylacetoxim, $CH_3---C=NOH---C_7H_7$.

Das Keton wurde mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem, freiem Hydroxylamin (aus dem Hydrochlorat und 10procentiger Sodalösung bereitet) und dann mit Alkohol versetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Die Mischung wurde 24 Stunden in Ruhe gelassen und dann eine Weile erwärmt. Als der Alkohol darauf im Wasserbade verdampft wurde, erhielten wir ein Oel, das leicht und vollständig erstarrte. Die Krystalle wurden mit Wasser ausgewaschen und dann durch Umkrystallisationen aus Petroleumäther gereinigt.

[1]) Diese Berichte XV, 185.

Die Verbindung ist in Alkohol äusserst leicht löslich, selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich, in warmem Petroleumäther leicht, in kaltem schwer löslich. Aus dem letzten Lösungsmittel krystallisirt der Körper in farblosen, glänzenden, wohl ausgebildeten, mehrflächigen, kurzen Krystallen, die bei 88° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C_9	72.61	72.48 pCt.
H_{11}	7.87	7.38 »
N	9.51	9.40 »
O	—	10.74 »
		100.00 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung, $\begin{matrix}CH_3\\C_7H_7\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!N.NH.C_6H_5$, wurde nach dem von Reisenegger [1]) beschriebenen Verfahren für Darstellung der entsprechenden Acetophenonverbindung dargestellt. Nach Umkrystallisationen aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen, glänzenden, farblosen Prismen, die bei 97° schmelzen. Beim Stehen an der Luft zersetzen sich die Krystalle ziemlich schnell. Nach einigen Stunden war die Verbindung in eine dunkelbraune Flüssigkeit verwandelt. Zufolge der Zersetzlichkeit der Substanz ergab auch die Analyse nur annähernd richtige Zahlen.

Die Einwirkung der Salpetersäure (spec. Gew. 1.40) auf das Cymol ist somit zum grössten Theil eine oxydirende, statt einer nitrirenden [2]). Der Verlauf dieser Reaction macht es wahrscheinlich, dass bei der Oxydation des Cymols mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure die Bildung des Paratolylmethylketons der Entstehung der Paratoluylsäure vorangeht. Das Keton wird nämlich nach Michaëlis von Salpetersäure zu Paratoluylsäure oxydirt. Der leichte Uebergang der normalen Propylgruppe in eine Acetylgruppe:

$$CH_3 . C_6H_4 . CH_2CH_2CH_3 \text{ in } CH_3C_6H_4 . COCH_3$$

ist übrigens sehr auffallend. Die Reaction wäre bei einem Isopropylderivate viel leichter verständlich.

Unsere oben mitgetheilten Beobachtungen dürften hinlänglich genau darthun, dass die Substanz, welche sowohl Landolph als Fittica für Nitrocymol hielt, in weit überwiegender Menge etwas ganz anders ist und im glücklichsten Falle nur äusserst wenig Nitrocymol enthält.

[1]) Diese Berichte XVII, 662.

[2]) Das bei der Destillation des Reactionsproducts mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, sogenannte feste β-Nitrocymol besteht in der That zum grössten Theil aus Paratoluylsäure (v. Gerichten, diese Berichte XI, 1092).

Dass diese Chemiker bei den Analysen ziemlich gut mit den berechneten Werthen stimmende Zahlen erhalten konnten (Fittica fand z. B. 7.05 pCt. Stickstoff statt 7.82 pCt.), ist uns ganz unerklärlich. Wie wollen jedoch daran erinnern, dass auch das von denselben Herren beschriebene und analysirte sogenannte feste Nitrocymol nach Untersuchungen von v. Gerichten [1]) gar kein Nitrocymol ist. Fittica hatte hier z. B. in zwei Analysen 7.12 und 7.10 pCt. Wasserstoff (berechnet für Nitrocymol 7.26 pCt.) erhalten, während v. Gerichten nur 4.5, 4.7, 4.6, 4.5 pCt. Wasserstoff finden konnte.

Um auf andere Weise zu einem Nitrocymol zu gelangen, haben wir einen Versuch gemacht, das Cymol mit Salpeterschwefelsäure zu nitriren. Cymol wurde tropfenweise und unter stetem Umrühren sehr langsam in eine mit Kältemischung stark abgekühlte Mischung von concentrirter Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpeter eingegossen. Die Reaction verlief ruhig, gegen das Ende der Nitrirung wurde jedoch die Mischung stark dunkelroth gefärbt. Bei dem Destilliren des Productes im Wasserdampfstrom erwies es sich, dass ein nicht unbeträchtlicher Theil Cymol unangegriffen, dass aber ein anderer Theil höher nitrirt worden war. Da auch Dinitrocymole mit Wasserdämpfen wenn auch schwer flüchtig sind, konnte ein reines Mononitrocymol auch nicht auf diese Weise dargestellt werden.

Man hat somit noch keine Methode ein wenn auch nur annähernd reines Mononitrocymol darzustellen, und die wahren Eigenschaften dieses Körpers sind noch unbekannt.

Upsala, Universitätslaboratorium, März 1886.

128. Samuel Rideal: Bemerkung über Isodimorphismus.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Die allgemeinste Beziehung, welche man bei den specifischen Volumen fester Verbindungen beobachten kann, ist die, dass isomorphe Verbindungen gleiche specifische Volumina besitzen. Dimorphe Verbindungen, welche zwei verschiedene Krystallformen mit verschiedenen specifischen Gewichten haben, zeigen auch zwei verschiedene specifische Volumina. Es schien daher von Interesse, festzustellen, ob eine Beziehung zwischen den specifischen Volumen isodimorpher Substanzen existirt.

[1]) Diese Berichte XI, 1092.

Wenn wir arsenige Säure und Antimontrioxyd nach dieser Richtung hin prüfen, so erhalten wir folgende Zahlen:

	Specifische Gewichte As_2O_3	Sb_2O_3	Specifische Volumina As_2O_3	Sb_2O_3
Octaeder	3.706	5.26	53.4	54.7
Prismen	4.00	5.57	49.5	51.5.

Hieraus ergiebt sich, 1) dass die specifischen Volumina der Octaëder grösser sind als die der Prismen; 2) dass die Differenz in den specifischen Volumen der zwei Modificationen der arsenigen Säure fast dieselbe ist wie zwischen denen der zwei Modificationen des Antimontrioxyds; 3) dass die Differenz zwischen den specifischen Volumen der Octaëder der Verbindungen fast dieselbe ist, wie bei den Prismen; 4) dass diese Differenzen alle sehr kleine Werthe darstellen verglichen mit den specifischen Volumen; 5) dass Arsen und Antimon, welche in freiem Zustande homöomorph sind (As : Sb = 2 : 3), in beiden Formen ihrer Trioxyde isomorph sind.

Anatas hat dieselbe Krystallform wie natürlicher Zinnstein und Brookit die des künstlichen Zinnoxyds, indem die ersten beiden in quadratischen Krystallen, die dem zweiaxigen System angehören, die letzteren dagegen in Krystallen, welche dem dreiaxigen System angehören, krystallisiren.

	Specifische Gewichte SnO_2	TiO_2	Specifische Volumina SnO_2	TiO_2
Zweiaxig	6.7	3.89	22.4	20.57
Dreiaxig	6.72	4.03	22.3	19.8 .

In diesem Falle bemerken wir, 1) dass die specifischen Volumina der zweiaxigen Formen grösser sind als die der dreiaxigen; 2) dass die Differenz in den specifischen Volumen der zweiaxigen Formen fast dieselbe ist als die bei den dreiaxigen Formen; 3) dass die Differenzen sämmtlich klein sind verglichen mit den Werthen der specifischen Volumina.

Aus diesen zwei Fällen des Isodimorphismus lässt sich schliessen, dass isodimorphe Substanzen in ihren specifischen Volumen nicht identisch sondern nur analog sind (vergl. hiermit Schröder's Gesetz und Tschermak, Wien, Akad. Ber. 45 (2), 603).

Endlich will ich noch bemerken, dass Nordenskjöld Zirconiumoxyd und Thoriumoxyd in quadratischen Krystallen, isomorph mit Zinnstein (und Rutil ?) erhalten[1] und ihre specifischen Gewichte bestimmt hat.

[1]) Poggendorff's Ann. 114, 612 und 110, 642.

Wenn wir mittlere specifische Gewichte annehmen, so erhalten wir:

	TiO_2	ZrO_2	SnO_2	ThO_2
Specifische Volumina	19.8	20.14	22.35	28.7.

Dies zeigt, dass die specifischen Volumina der Dioxyde dieser Elemente mit steigendem Atomgewicht wachsen, und gleichzeitig ergiebt daraus sich die nahe Beziehung, in welcher das Zinn zu diesen andern Elementen steht.

In der Curve, welche Lothar Meyer aus den specifischen Volumen der Elemente selbst abgeleitet hat, hat das Zinn offenbar ein specifisches Volumen, welches niedriger ist als das des Zirconiums, anstatt zwischen dem specifischen Volumen dieses Elementes und des Thoriums zu liegen.

Es ist kürzlich von Troost[1]) gezeigt worden, dass die Dampfdichte des Thoriumchlorids mit der Formel $ThCl_2$, in welcher $Th = 116.2$ statt 232.4, übereinstimmt, und dass das Metaphosphat nicht analog ist dem Siliciummetaphosphat, wie man erwarten sollte. Immerhin zeigen die obigen Werthe für die specifischen Volumina der Dioxyde dieser Gruppe der Elemente die Nothwendigkeit, den Werth des Atomgewichtes des Thoriums zu ändern.

London, University-College, Februar 1886.

[1]) Compt. rend. 101, 360.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 3, S. 321, Z. 1 v. u. lies: »0.5099« statt »0.5090«.
» » » 3, » 321, » 6 v. u. lies: »0.1559« statt »0.1550«.
» » » 3, » 323, » 6 v. o. lies: »0.6193« statt »0.6216«.
» » » 3, » 323, » 6 v. o. lies: »87.87« statt »86.87«.
» » » 4, » 443, » 9—12 v. o. lies:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3HCl + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.07	65.71	—	—	pCt.
H	5.10	5.15	—	—	»
N	13.40	—	14.02	—	»
Cl	11.33	—	—	11.20	»

Nächste Sitzung: Montag, 22. März 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45 46.

19/6

Sitzung vom 22. März 1886.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst den in der Sitzung anwesenden Hrn. Professor Dr. Antonio Longi aus Rom als Gast, ferner das auswärtige Mitglied Hrn. Dr. Jahn aus Graz.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Westenhoff, John Hermann, Cincinnati, Ohio;
Hirschsohn, mag. pharm. Eduard, St. Petersburg;
Kunst, Hermann P., München;
Schneider, Albert, Berlin;
Schultz, Moritz, Berlin;
Duggan, Dr. J. R.,
Coale, Dr. R. D.,
Kastle, J. R., } Baltimore, Md.;
Sestini, Professor Fausto, Pisa;
Abt, W.
Jänecke, P.,
Langbein, H.,
Kothe, R., } Leipzig;
Steiger, Eduard,
Buser, Othmar, } Zürich;
Picton, P. W.,
Cooksey, J.,
Graves, E. Ernest, } London;
Birukow, Wladimir, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Stoklasa, Julius, Chemiker d. chem. Fabrik Pecék an der Bahn (Böhmen) (durch B. Raýmann und Ferd. Tiemann);

Prausnitz, Dr. med. Wilhelm, Friedländerweg 5, Göttingen,
Heilborn, cand. phil. Ernst, Salvatorplatz 5, Breslau,
(durch G. Prausnitz und A. Sternberg);

Erlenmeyer, Emil, Meckenheimerstrasse 134,
Buss, Julius, Thonastr. 18,
Hohmann, Karl, Rheingasse 20,
Bonn a/Rh. (durch A. Kekulé und R. Anschütz);

Iwig, Dr. Friedrich, Assistent a. d. Kreisrealschule Würzburg (durch O. Hecht und W. Wislicenus);

Wagner, Dr. Friedrich, Helenenstr. 7, Wiesbaden (durch E. Erlenmeyer und C. Schmitt);

Ehrhardt, Apother, p. Adr. Ehrhardt & Metzger, Darmstadt (durch O. Schmidt und O. Siegel);

Longi, Professor Dr. Antonio, kaiserl. Gesundheitsamt, Berlin NW. (durch A. W. Hofmann und Eug. Sell).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. Annali di chimica e di farmacologia. 1886. No. 2. Milano.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 16.
515. v. Richter, V. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Auflage. Bonn 1886.
1847. Seelig, Ed. Molekularkräfte. Dresden 1886.
1848. Iwig, Friedrich. Ueber Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer und saurer Lösung und über trockene Destillation von essigsaurem Silber. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.
1849. Wunderlich, Aemilius Edwin. Ueber Carbamincyamide. Inaug.-Diss. Würzburg 1886.
1850. Schotten, C. Zur Kenntniss der Gallensäuren.
1851. Kossel, A. Weitere Beiträge zur Chemie des Zellkerns.
1852. Harz, Kurt. Ueber die aus Propylaldehyd und den drei isomeren Toluidinen entstehenden Chinolinabkömmlinge. Inaug.-Diss. (Würzburg) München 1885.
156. Bulletin of the chemical society of Washington. No. 1. (12. 1. 84 bis 14. 1. 86.) Washington 1886.)
157. Sprawozdania z piśmiennictwa naukowego polskiego w dziedzinie nauk matematycznych i przyrodniczych. Rok III. 1884. Warszawa 1886.

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
i. V.
S. Gabriel.

Mittheilungen.

129. Heinrich Brunner und Ernest Chuard: Phytochemische Studien.

(Eingegangen am 10. März.)

1. Ueber das Vorkommen von Glyoxylsäure in den Pflanzen.

Als der Eine von uns in Gemeinschaft mit Rudolf Brandenburg über das Vorkommen der Bernsteinsäure in unreifen Trauben berichtete[1]), wurde darauf aufmerksam gemacht, dass es von grossem theoretischen Interesse sein würde, das Vorhandensein von Glyoxylsäure in den Pflanzen zu constatiren, da sich alsdann wohl ein einfaches Bild über die allmähliche Reduction, welche die Kohlensäure in den chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen unter dem Einflusse des Lichtes erleidet, entwerfen lassen würde. Was uns damals nicht glückte, ist jetzt, nach erneutem Angriffe des Materials, gelungen, und scheint die Glyoxylsäure in einem gewissen Stadium der Entwicklung der Pflanzen allgemein in ihren grünen Theilen verbreitet zu sein.

Zunächst sei das Vorkommen der Glyoxylsäure in den Weintrauben erwähnt, in welchen sich dieselbe im allerersten Entwicklungsstadium, unmittelbar nach dem Ansatze der Beeren, nachweisen lässt. Das zur Untersuchung nothwendige, so kostbare Material ward uns in grossmüthigster Weise von unserem verehrten Collegen, Hrn. Prof. Carrard, zur Verfügung gestellt, und möge es gestattet sein, demselben auch an diesem Orte unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Zur Gewinnung der Glyoxylsäure liessen wir den Traubensaft — es stand uns circa ½ Centner ganz junger, kurz nach dem Ansatze gesammelter Beeren zur Verfügung — wie früher angegeben wurde, direct in Kreide fliessen und filtrirten, nach vollendeter Neutralisation in der Kälte, vom Ungelösten ab. Im Filtrat wurde Bernsteinsäure gefunden, die Glyoxylsäure constatirten wir im Rückstande; derselbe wurde mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, eingeengt und mit Kaliumcarbonat so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Es hinterblieb eine zerfliessliche Krystallmasse, die alle Eigenschaften des Kaliumglyoxylates zeigte. Die wässrige Lösung reducirte Silbernitrat nach Art der Aldehyde; aus Fehling'scher Lösung schied sich beim Erwärmen Kupferoxydul ab, und verschwanden diese reducirenden Eigenschaften nach dem Erhitzen mit Kalk-

[1]) Diese Berichte XIX, 982.

wasser, indem sich Glycolsäure bildete und Calciumoxalat niederschlug. Auf eine quantitative Bestimmung mussten wir verzichten, die Menge der erhaltenen Glyoxylsäure war zu gering. Wir wandten uns nun anderem Materiale zu und gelang es, die Säure in unreifen Aepfeln, Pflaumen, Johannisbeeren, Stachelbeeren und in dem Rhabarber nachzuweisen; am geeignetsten zeigten sich unreife Stachelbeeren. Wir fanden nachstehende Extractionsmethode, welche gleichzeitig den Nachweis von Ameisensäure gestattete, als die beste.

Ganz junge Stachelbeeren, theilweise noch mit den Resten der Blüthenhülle versehen, wurden unter Zusatz von Wasser zerquetscht, ausgepresst und der Saft colirt. Behufs Abscheidung der Proteïnkörper und Nachweis der Ameisensäure wurde der Saft in einer Retorte mit Vorlage längere Zeit zum Sieden erhitzt[1]). Die verdichteten Dämpfe besassen eine schwach saure Reaction, reducirten ammoniakalische Silbernitratlösung, Tollen's Reagens, und gaben in neutraler Lösung mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, Reactionen, die sämmtlich auf Ameisensäure hinweisen. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde noch warm filtrirt, auf dem Wasserbade zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und dann mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine gelbbraune, syrupförmige Masse; dieselbe wurde in wenig Wasser wieder aufgenommen, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und zunächst auf dem Wasserbade, schliesslich im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft. Es hinterblieb ein farbloser, stark sauer reagirender Syrup, der alle Eigenschaften der Glyoxylsäure zeigte: er reducirte in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung und in der Wärme Fehling'sche Lösung. Nach dem Neutralisiren der heissen Lösung mit Calciumcarbonat und Abfiltriren schieden sich nach dem Erkalten weisse Krystalldrusen eines in heissem Wasser löslichen, ammoniakalische Silbernitratlösung reducirenden Kalksalzes ab. Wurde die Lösung der Säure mit Kalkwasser versetzt, so entstand ebenfalls ein weisser, in Essigsäure löslicher Niederschlag von Calciumglyoxylat. Nach dem Kochen der Säurelösung mit überschüssigem Kalkwasser schied sich ein in Essigsäure nicht mehr löslicher Niederschlag von Calciumoxalat ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit reducirte Fehling'sche Lösung nicht mehr und gab nach dem Verdunsten die so charakteristischen, wawellitartigen Krystalldrusen von Calciumglycolat, nach der bekannten Umsetzung in Oxalsäure und Glycolsäure, welche die Glyoxylsäure beim Erhitzen mit Basen erleidet. Endlich wurde noch das Kalksalz analysirt.

0.0746 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.0184 g Calciumoxyd.

[1]) Vergleichende Versuche zeigten, dass unter diesen Bedingungen keine Glyoxylsäure mit den Wasserdämpfen übergeht.

	Berechnet für $Ca(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$ Calciumglyoxalat	Gefunden
Ca	18.02	17.56 pCt.

In den Blättern sämmtlicher oben angeführter Pflanzen, in deren Früchten wir die Glyoxylsäure nachweisen konnten, haben wir, nach deren Auspressen unter Zusatz von Wasser, Erhitzen der Flüssigkeit behufs Abscheidung der Proteïnstoffe und Abfiltriren, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung dieselben Reductionserscheinungen beobachtet wie für die Glyoxylsäure, so dass dieselbe zweifellos in den Blättern entsteht und wohl von ihnen aus in die Früchte gelangt. Ferner beobachteten wir, dass mit zunehmender Reife die Menge der Glyoxylsäure allmählich abnimmt, in den Früchten schliesslich gänzlich verschwindet, während sie sich gleichzeitig in den Blättern noch nachweisen lässt. Wir werden auf diesen Umstand, der für die Bildung der Fruchtsäuren nicht unwesentlich sein dürfte, später zurückkommen.

2. Ueber das Vorkommen von Bernsteinsäure und Kaliumnitrat in dem Rhabarber.

Wird der aus den Blattstielen des Rhabarbers durch Auspressen erhaltene Saft zum Sieden erhitzt, filtrirt, auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz verdampft, der Rückstand mit Alkohol in der Wärme ausgezogen und filtrirt, so scheiden sich nach dem Erkalten weissliche Krystalle ab, die nach dem Auflösen in Wasser, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und abermaligem Krystallisirenlassen in farblosen, langen, prismatischen Nadeln anschiessen und nichts anderes als Kaliumnitrat sind. Die Menge des Salpeters in dem Rhabarber ist so bedeutend, dass ein einziger Tropfen des ausgepressten Saftes genügt, um mit Brucin und Diphenylamin sofort die Salpetersäurereaction zu geben.

Aus dem vom Salpeter getrennten Alkohol schossen, nach dem Verdunsten desselben, säulenförmige Krystalle an, die durch Wiederauflösen und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wurden und sich als Bernsteinsäure zu erkennen gaben. Die Säure bildete weisse, sublimirbare Krystalle, welche bei 180° schmolzen; ihre Lösung wurde nicht durch ammoniakalisches Chlorcalcium gefällt; Eisenchlorid gab in neutraler Lösung einen hellbraunen, voluminösen Niederschlag und mit Silbernitrat schied sich weisses Silbersuccinat ab, das wir einer Analyse unterwarfen.

0.490 g des bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0.317 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	65.06	64.69 pCt.

In den Rückständen des Alkohols gelang es uns, durch die gebräuchlichen Reagentien viel Aepfelsäure, sowie freie und gebundene Oxalsäure nachzuweisen. Das gleichzeitige Vorkommen von Salpeter und Oxalsäure in der Rhabarberpflanze dürfte dieselbe ganz besonders dazu eignen, um eine noch offene Frage der Pflanzenphysiologie zu beantworten. Bekanntlich assimiliren die Pflanzen den Stickstoff wesentlich in Form von Nitraten; damit diese nun zur Synthese der Proteïnstoffe dienen können, muss zunächst die Salpetersäure in Freiheit gesetzt werden, um dann eine ähnliche Reduction zu erleiden wie die Kohlensäure. Nach Emmerling[1]) ist es die Oxalsäure, welche die Salpetersäure in den Pflanzen in Freiheit setzt, eine Ansicht, welche er durch die Thatsache stützt, dass Oxalsäure in wässrigen Lösungen von Kalium-, Natrium- und Calciumnitrat die betreffenden Oxalate ausscheidet, während freie Salpetersäure in Lösung geht. Reinke[2]) bemerkt dagegen wohl mit Recht, dass es zweifelhaft sei, ob diese Art der Abscheidung von Salpetersäure in dem Pflanzenreiche die einzige sei, um so mehr, als bis jetzt keineswegs in allen Pflanzen Oxalsäure nachgewiesen werden konnte. Wir bemerken ferner dazu, dass, wenn Emmerling's Ansicht die richtige ist, in dem Rhabarber sich freie Salpetersäure neben Salpeter, Oxalaten und Oxalsäure vorfinden müsste, ein Nachweis, den wir bislang experimentell nicht liefern konnten.

3. Ueber das Vorkommen einer Glycobernsteinsäure in den Pflanzen und deren Nachweis als Monojodbernsteinsäure.

Wie bekannt, enthalten die unreifen sauren Früchte keine Spur von Stärkemehl, das doch zu den verbreitetsten Bestandtheilen der vegetabilischen Zelle gehört. Als wir uns über diesen Mangel durch eigene Anschauung belehren wollten, waren wir nicht wenig erstaunt, zu beobachten, dass, wenn man zu dem Safte irgend einer unreifen Frucht oder Beere: Pflaumen, Kirschen, Aepfel, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Bananen u. s. w. eine Jodlösung fügt, diese, je nach der Reife der Frucht, in mehr oder weniger grosser Menge zu einer farblosen Lösung aufgenommen wird, am meisten, je unreifer die Frucht ist. Es gelang uns bald, die absorbirbare Jodmenge zu bestimmen, indem wir dem Safte entweder Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff als Indicator zusetzten und dann so lange Jodlösung hinzufügten, bis die mit Stärkekleister versetzte Flüssigkeit sich blau oder bis der Schwefelkohlenstoff beim Umschütteln sich violett färbte. Dass eine so auffallende Erscheinung noch nicht beobachtet sein sollte, war kaum

[1]) Jahresbericht für Chemie 1872, 794.
[2]) Reinke, Lehrbuch der allgem. Botanik 474.

anzunehmen, and fanden wir denn auch, auf das Jahr 1861 zurückgehend, dass dieselbe zuerst von Buignet beobachtet und studirt wurde. Buignet, in einer hoch interessanten, wohl nicht genügend berücksichtigten Arbeit [1]) »Ueber den Ursprung und die Umwandlung des Zuckers in sauren Früchten« kam zu Resultaten, die sich folgendermaassen resumiren lassen: »In den unreifen Früchten findet sich eine, dem Tannin verwandte, jodabsorbirende Substanz vor, deren Menge mit zunehmender Reife abnimmt, bis sie völlig verschwindet. Dieselbe bildet eine gelbe, amorphe, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Masse; Säuren und Fermente verwandeln sie in rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker, dessen Menge sich auch durch Fehling'sche Lösung bestimmen lässt. Trotzdem die Substanz mit Eisensalzen keinerlei Färbung gab, rechnete Buignet sie dennoch zu den Gerbstoffen, weil dieselbe sich wie ein Glycosid verhielt und damals das Tannin noch zu dieser Körperklasse gezählt wurde.« — Schon aus dieser letzten Betrachtung ergiebt sich, dass Buignet's Schlussfolgerungen irrig sein mussten; dennoch hielten wir es für nothwendig, zunächst nach seiner Vorschrift zu arbeiten und haben zu dem Zwecke den Saft unreifer Trauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Aepfel und Bananen der Untersuchung unterworfen. Die verwendete Jodlösung wurde durch Lösen von 5 g Jod in Alkohol und Verdünnen mit Wasser auf ein Liter dargestellt.

Die Fruchtsäfte wurden zunächst erhitzt, dann filtrirt, nöthigenfalls mit Thierkohle entfärbt, auf 15° erkalten gelassen und dann so lange mit Jodlösung versetzt, bis Schwefelkohlenstoff nach dem Schütteln sich violett färbte. Es bildete sich ein brauner, flockiger, voluminöser Niederschlag, der theilweise in der Flüssigkeit suspendirt blieb. Nach zwölfstündigem Stehen wurde abfiltrirt und gelang es leicht, in der Flüssigkeit, nach Zusatz von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff, gebundenes Jod nachzuweisen, während keine Spur freien Jods mehr vorhanden war. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Jodreaction ausgewaschen, dann getrocknet und bildete ein braunes, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, das stickstofffrei ist und keine Spur von Jod mehr enthält, denn weder nach dem Behandeln mit Chlorwasser und rauchender Salpetersäure, noch nach dem Glühen mit Kalium konnte eine Jodreaction erhalten werden. In kaustischen Alkalien löste sich die Substanz mit rothbrauner Farbe auf und ward auf Säurezusatz wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit Salzsäure und auch mit Schwefelsäure bildete sich kein Zucker, und dürfte demnach der Körper zu den Pectinstoffen zu zählen sein. Jedenfalls wird durch das Gesagte Buignet's Annahme, dass die Verbindung ein gerbstoffartiges Gly-

[1]) Ann. Chem. Phys. LXI, 282.

cosid sei, widerlegt und, wenn es diesem Forscher gelang aus ihr Glycosen abzuscheiden, so war das nur möglich, wenn der Niederschlag nicht völlig ausgewaschen wurde, denn, wie nachstehende Schilderung es darthun wird, findet sich die jodabsorbirende Substanz nicht im Niederschlage, sondern in der Lösung und zwar in der That in Form eines Glycosids, zu dessen Abscheidung wir auf verschiedenen Wegen gelangten.

Die ausgepressten Fruchtsäfte wurden auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft, dann einige Stunden stehen gelassen, die Flüssigkeit abgehebert, mit neutralem Bleiacetat versetzt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit und nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes und abermaligem Filtriren so lange mit der Jodlösung versetzt, bis keine Jodabsorption mehr stattfand. Nach zwölfstündigem Stehen wurde von den oben erwähnten Pectinstoffen abfiltrirt. Es resultirte eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff eine starke Jodreaction gab; dieselbe reducirte Fehling'sche Lösung und zeigte die von dem Einen von uns angegebene Glycosidreaction[1]). Was letztere anbetrifft, so müssen wir bemerken, dass höchstwahrscheinlich schon in dieser wässrigen Lösung das vorhandene Glycosid eine Spaltung in Säure und Glycose erlitten hat; wir werden darauf zurückkommen. Die Flüssigkeit wurde nun auf zwei verschiedene Weisen behandelt:

1) Dieselbe wurde auf dem Wasserbade zur Extractconsistenz eingedampft, dann wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol der vereinigten Auszüge abdestillirt; der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Kohle entfärbt und das Filtrat zuerst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume verdampft. Es hinterblieb ein gelblicher, stark sauer reagirender Syrup; er reducirte Fehling'sche Lösung, gab mit krystallisirter Galle die Zuckerreaction und erlitt nach Zusatz von Hefe die alkoholische Gährung; seine Lösung drehte die Polarisationsebene nach rechts, so dass neben einer Säure noch Traubenzucker vorhanden war; die Säure ergab sich als Monojodbernsteinsäure. Setzt man zu der concentrirten Lösung des Rückstandes Bleiacetat, so scheidet sich Jodblei aus, wendet man jedoch verdünnte Lösungen an, so entsteht ein weisser Niederschlag von basischem Bleimonojodsuccinat, ein Salz, das man noch leichter nach der anderen Bereitungsweise erhält.

2) Die jodhaltige Flüssigkeit wird bis auf circa 90° erwärmt und mit basischem Bleiacetat versetzt; es entsteht ein flockiger Nieder-

---

[1]) Brunner, diese Berichte VI, 97. Statt der damals vorgeschlagenen wässrigen Lösung eingetrockneter Galle verwendet man besser die sogenannte krystallisirte Galle.

schlag, den man schnell auf ein Filter bringt und mit heissem Wasser auswäscht. Filtrat und Waschwasser kühlt man dann rasch durch fliessendes Wasser ab; von den ersten sich abscheidenden kleinen Krystallen, die durch noch anhaftende Extractivstoffe grau gefärbt erscheinen, filtrirt man abermals ab und versetzt nun die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Alkohol. Es entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, den man durch nochmaliges Lösen in heissem Wasser und Ausfällen mit Alkohol reinigt. Das so erhaltene Bleisalz bildet kleine weisse, prismatische Krystalle, die schwer in kaltem, hinlänglich in heissem Wasser löslich sind und auf 100° erwärmt werden können, ohne Zersetzung zu erleiden; für sich im Glasrohre erhitzt sublimirt Jodblei.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führt zu der Formel $C_4H_3Pb_2JO_5$.

1) 0.4832 g Substanz gaben 0.1345 g Kohlensäure und 0.0176 g Wasser.

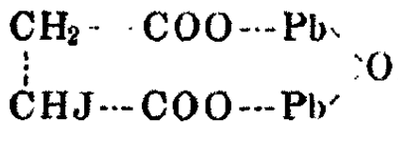
2) 0.209 g Substanz gaben 0.0727 g Jodsilber.

3) 0.432 g Substanz gaben 0.386 g Bleisulfat.

4) 0.114 g Substanz gaben 0.103 g Bleisulfat.

	Berechnet für $C_4H_3Pb_2JO_5$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	7.14	7.59	—	—	—	pCt.
H	0.44	0.39	—	—	—	»
J	18.8	—	18.8	—	—	»
Pb	61.4	—	—	60.88	61.4	»

Diese Zahlen, sowie das Verhalten des Salzes lassen es als ein basisches Bleimonojodsuccinat erkennen, $C_4H_3PbJO_4 + PbO$, von der Constitution:



Dass wirklich das Bleisalz einer Monojodbernsteinsäure vorliegt und nicht etwa dasjenige eines Jodderivates der im Pflanzenreiche so sehr verbreiteten Aepfelsäure, geht besonders noch daraus hervor, dass die freie Säure sich in wässriger Lösung beim Behandeln mit molekularem Silber in Aepfelsäure und nicht in Weinsäure umsetzt, wie es der Fall sein müsste, wenn das Salz einer Jodäpfelsäure zukäme. — Versuche, die freie Jodbernsteinsäure zu erhalten, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit derselben, und mussten wir uns mit der Gewinnung der durch Umsetzung aus ihr entstehenden Aepfelsäure begnügen: Das Bleisalz wurde, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, abfiltrirt und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum verdampft. Es hinterblieb ein gelblicher

Syrup, der bereits freies Jod enthielt und durch keinerlei Behandlungsweise zur Erzeugung einer einheitlichen Substanz zu bringen war. Wir lösten daher den Rückstand wieder in Wasser auf und digerirten ihn mit molekularem Silber. Von dem sich ausscheidenden Jodsilber ward abfiltrirt und die Lösung im luftleeren Raume verdichtet. Es hinterblieb eine weisse, krystallinische, äusserst leicht zerfliessliche Masse mit allen Eigenschaften der Aepfelsäure: mit Bleiessig entstand in der Lösung ein weisser Niederschlag, der sich in der Hitze gummiartig zusammenballte. Eisenchlorid rief, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, keinen Niederschlag hervor und gab das weisse, bei 100° getrocknete Silbersalz Zahlen, die dem Silbermalat entsprechen:

0.462 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.284 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	62.0	61.5 pCt.

In gleicher Weise wie das Silbersalz der Monobrombernsteinsäure, zersetzt sich auch die Monojodbernsteinsäure in Aepfelsäure:

$$C_2H_3J(CO_2H)_2 + HOH = HJ + C_2H_3OH(CO_2H)_2.$$

Dieselbe Umsetzung vollzieht sich beim Behandeln der Monojodbernsteinsäure mit Eisenchlorid. Das Bleisalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und Eisenchlorid zugefügt: es entstand eine rothbraune Lösung, die beim Erhitzen Jod abschied, aus der ein Zusatz von Ammoniak kein Eisenoxyd mehr ausfällte, eine Eigenschaft, welche dem Ferrimalat zukommt.

Es warf sich nun die Frage auf: welches ist die jodabsorbirende Substanz in den Pflanzen? Eiweisskörper und Tannin, welche Jod absorbiren, müssen ausgeschlossen werden; sie waren durch Erhitzen und Behandeln mit Bleiacetat ausgefällt, auch gab keiner der so behandelten Säfte mit Eisensalzen die Gerbstoffreaction und konnten qualitativ nur organische Säuren und Glycosen nachgewiesen werden. Schon bevor wir die Bildung von Monojodbernsteinsäure erkannten, liessen wir Jod auf Glyoxylsäure, Glycolsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Traubensäure und Citronensäure einwirken — keinerlei Jodabsorption erfolgte. Dann, nachdem die Monojodbernsteinsäure neben Glycosen erkannt war, liessen wir Jod sogar unter Druck auf Bernsteinsäure und auch auf Traubenzucker einwirken, — vergebens. Da nun weder die von uns in den Pflanzen nachgewiesenen Säuren, noch der Traubenzucker für sich allein Jod absorbiren, in den vorliegenden Pflanzensäften aber kein anderer Körper nachzuweisen war, so drängte sich uns der Gedanke auf, dass die jodabsorbirende Substanz ein Glycosid sein könnte, dessen Jodderivat sich beim Behandeln mit basischem Bleiacetat in Monojodbernsteinsäure

und Glycose[1]) spaltet. War dem so, dann musste nach dem Behandeln der Pflanzensäfte mit einem die Glycoside zerstörenden Reagens die Jodabsorption aufhören. Das Experiment hat diese Vermuthung bestätigt. Erhitzt man einen jodabsorbirenden Pflanzensaft nur kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge oder auch mit verdünnter Schwefelsäure, so wird, nach dem Neutralisiren, kein Jod mehr aufgenommen. Nicht so vollständig ist die Wirkung der Hefe. Man constatirt nach Verlauf der Gährung eine Verminderung der Jodaufnahme, aber keine völlige Spaltung des Glycosides.

Angesichts der Umsetzung des hier in Betracht kommenden Glycosides in Bernsteinsäure und Glycose, sind wir berechtigt, dasselbe als eine »Glycobernsteinsäure« anzusprechen. Versuche, die reine Verbindung darzustellen, gelangen bis jetzt nicht und wollen wir daher nur in Kürze die wichtigsten, dieses Ziel erstrebenden Operationen anführen.

Der Saft unreifer Stachelbeeren wurde erhitzt, filtrirt und mit neutralem Bleiacetat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, wiederum filtrirt und das Glycosid mit basischem Bleiacetat ausgefällt. Es bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der durch kein Mittel frei von noch anhängenden Farbstoffen zu bekommen war. Nach dem Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum, hinterblieb eine hellgelbe, syrupförmige Masse, die aus einem Gemenge von Bernsteinsäure und Glycose bestand. Wie die durch Einwirkung von Jod auf die erwähnten Pflanzensäfte jedenfalls entstehende Jodglycobernsteinsäure sich in Monojodbernsteinsäure und Glycose spaltet, so erleidet die freie Glycobernsteinsäure dieselbe Zersetzung in Bernsteinsäure und Glycose.

Wir suchten nun durch Analysen des Bleisalzes die Zusammensetzung der Glycobernsteinsäure erkennen zu können. Bei der Unmöglichkeit, das Bleisalz ganz frei von anhaftenden Farb- oder Extractivstoffen zu bekommen, musste auf eine Elementaranalyse zunächst verzichtet werden. Wir schritten daher zur Bestimmung der durch Spaltung entstehenden Zuckermenge und derjenigen des Bleies. Was den Zucker anbetrifft, so liessen alle Reactionen denselben mit ziemlicher Sicherheit als Dextrose erkennen; da wir aber bei verschiedenen Analysen, das eine Mal durch Titration mit Fehling'scher Lösung, das andere Mal durch gravimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls, ziemlich abweichende Zahlen erhielten, so müssen wir auf deren Mittheilung vorläufig verzichten. Immerhin

[1]) Alles lässt vermuthen, dass die hier in Frage kommende Zuckerart Dextrose ist; da wir aber noch nicht hinlänglich experimentelles Material zur Verfügung haben, um uns bestimmt darüber aussprechen zu können, so werden wir vorläufig noch den allgemeinen Ausdruck »Glycose« anwenden.

berechtigen aber die gefundenen Werthe, im Anschluss an die Bleibestimmung, eine Formel aufzustellen.

0.3181 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.3149 g $PbSO_4$, was einem Bleigehalt von 67.3 pCt. entspricht. Diese Bleimenge würde einem Salze von der Formel $C_{14}H_{16}Pb_4O_{14}$ angehören können, welches 67.3 pCt. Blei verlangt. Dasselbe würde von einer Glycobernsteinsäure $C_{14}H_{20}O_{12}$ abstammen, die als eine Verbindung von 2 Molekülen Bernsteinsäure mit 1 Molekül Glycose zu betrachten wäre:

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_4H_6O_4 = 2H_2O + C_{14}H_{20}O_{12} = C_6H_{10}O_4\left(\begin{matrix}CO\\ C_2H_4\\ COOH\end{matrix}\right)_2O_2$$

Glycobernsteinsäure.

Wir sahen oben, dass aus der Jodglycobernsteinsäure sich das basische Bleisalz der Monojodbernsteinsäure, $C_4H_3Pb_2JO_5$, abscheidet, welches die Elemente des neutralen Salzes, verbunden mit einem Molekül Bleioxyd $= C_4H_3JPbO_4 + PbO$, enthält. Dem würde obige, unter allem Vorbehalte gegebene Formel der Glycobernsteinsäure entsprechen. Auch sie fixirt auf je ein Molekül Bernsteinsäure ein Atom Blei und ein Molekül Bleioxyd und bildet so das basische Salz $C_{14}H_{16}Pb_4O_{14} = C_{14}H_{18}Pb_2O_{12} + 2PbO$, in welchem das Blei nicht nur Wasserstoffatome des Carboxyls, sondern theilweise diejenigen der alkoholischen Hydroxylgruppen der Glycose ersetzt.

4. Versuche zur Synthese der Glycobernsteinsäure.

Erhitzt man Traubenzucker und Bernsteinsäure während einiger Stunden auf 150—180° im Paraffinbade, oder, mit wenig Wasser versetzt, im zugeschmolzenen Rohre zwei bis drei Stunden lang auf 130°, so erhält man ein Product, welches in geringer Menge Jod absorbirt, demgemäss also Glycobernsteinsäure einschliessen muss. So vielfach wir auch die Gewichtsverhältnisse und die physikalischen Bedingungen änderten, glückte es doch nicht, zu einer Substanz zu gelangen, aus der sich die Glycobernsteinsäure von stets noch vorhandener Bernsteinsäure hätte trennen lassen. Günstiger gestaltete sich der Versuch, als wir unsere Zuflucht zur Gewinnung der Jodglycobernsteinsäure nahmen.

6 g Traubenzucker, 4 g Bernsteinsäure, 4 g Jod wurden mit 20 ccm Wasser und 2 ccm Alkohol während mehrerer Stunden im Druckrohre so lange auf 110° erhitzt, bis ein gleichförmiges, hellbraunes Liquidum entstanden war. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade eingeengt, wieder mit Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Kohle

entfärbt [1]). Nach abermaligem Filtriren und Verdunsten im luftleeren Raume hinterblieb eine hellgelbe, mit Krystallen durchsetzte Masse, die ein Gemisch von Traubenzucker, Bernsteinsäure und Monojodbernsteinsäure war. Die Krystalle wurden durch Abpressen getrennt, mit Wasser etwas ausgewaschen und zeigten dann alle Reactionen der Monojodbernsteinsäure, indem z. B. Chlorwasser aus ihnen Jod abschied, Bleiessig in concentrirter Lösung einen gelben Niederschlag von Jodblei, in verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag gab. Auch hier war es nicht möglich, die Bernsteinsäure von der Monojodbernsteinsäure zu trennen, weshalb denn auch die Bleibestimmungen, auf alle anderen mussten wir verzichten, zu hoch ausfielen. Das Bleisalz wurde durch Fällen der ganz verdünnten Lösung der Säure mit Bleiessig und Alkohol dargestellt.

0.7765 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.271 g $PbSO_4$ = 66.5 pCt. Pb.

0.3445 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.339 g $PbSO_4$ = 67.15 g Pb.

Das basische Bleimonojodsuccinat erfordert 61.4 pCt. Blei. Dass in dem Gemische wirklich Monojodbernsteinsäure vorlag, haben wir durch dessen theilweises Ueberführen in Aepfelsäure beweisen können. Zu dem Zwecke wurde das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die entbleite Lösung nach dem Verjagen des Gases mit molekularem Silber erwärmt. Es schied sich Jodsilber aus und konnten wir in der Lösung sodann die Aepfelsäure mit allen ihr eigenthümlichen Reactionen und Eigenschaften erkennen.

Bedenken wir nun, dass weder Bernsteinsäure noch Traubenzucker für sich allein Jod absorbiren, wohl aber ein erhitztes Gemenge derselben; erinnern wir uns ferner, dass die Glycobernsteinsäure Jod aufnimmt und sie sowohl als auch ihr Jodderivat schon in wässriger Lösung sich in Glycose und Bernsteinsäure, beziehungsweise Jodbernsteinsäure spaltet, so ist es ausser Zweifel, dass wir in dem Einwirkungsproduct von Jod auf Bernsteinsäure und Traubenzucker eine Jodglycobernsteinsäure vor uns hatten, die sich bei weiterem Behandeln in Dextrose und Monojodbernsteinsäure [2]) spaltete. — Weitere Versuche zur Synthese der Glycobernsteinsäure, unter anderem mit Succinylchlorid, sind im Gange.

---

[1]) Die Entfärbung durch Kohle bietet den Uebelstand, dass dieselbe viel Glycobernsteinsäure aufnimmt und sie dann nur spurenweise wieder an andere Lösungsmittel abgiebt, eine Erfahrung, welche wir machten, als wir mittelst Kohle das Glycosid aus den Pflanzensäften ausscheiden wollten. Leider konnten wir aber die Kohle durch kein anderes Entfärbungsmittel ersetzen.

[2]) Wir werden später über verschiedene Darstellungsweisen der Monojodbernsteinsäure berichten.

5. Ueber die Verbreitung der Glycobernsteinsäure im Pflanzenreiche und die Beziehungen der Glycoside zu den Assimilationsprodueten der Pflanzen.

So weit wir es haben verfolgen können, scheint die Glycobernsteinsäure[1]) (oder vielleicht ihr verwandte Glycoside) ganz allgemein im Pflanzenreiche verbreitet zu sein und dürften daher die Glycoside eine wichtige Rolle unter den Assimilationsproducten der Pflanzen spielen. Wir constatirten sie sowohl in Acotyledonen als auch in Mono- und Dicotyledonen; in Angiospermen, deren Chlorphyll sich unter dem Einflusse des Lichtes bildet, in Gymnospermen, deren Chlorophyll auch ohne Belichtung entsteht, und endlich in nicht assimilirenden Pflanzen, in den Pilzen, welche zu ihrer Ernährung schon gebildeter organischer Stoffe bedürfen. Auf letztere, für die Assimilationsfrage so wichtige Beobachtung, werden wir zurückkommen. Und nicht nur constatirten wir die Glycobernsteinsäure — oder sagen wir in diesem allgemeinen Theil und bis zu näherer Erforschung: »die jodabsorbirende Substanz« — in Früchten wie: Aepfel, Pflaumen, Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Gichtbeeren und Bananen, sondern auch in den Stengeln und Blättern der Rhabarber-, des Johannis- und Stachelbeerstrauches, des Weinstockes, der Rosskastanie, der Kresse, des Roggens, der Tanne und des Stein- oder Herrenpilzes (boletus edulis). In grösster Menge scheint sie in den unreifen Früchten zu existiren, aus denen sie mit fortschreitender Maturität fast völlig verschwindet, während sie in den Blättern noch nachzuweisen ist. So z. B. absorbirten 1 g ganz junger Stachelbeeren, unmittelbar nach dem Ansatz (selbstverständlich wurden Eiweissstoffe etc. stets vorher entfernt) 0.012 g Jod, dann 0.0051 g, später, nahe der Reife, 0.0029 g und bei völliger Maturität kaum noch Spuren von Jod; und, während die Glycobernsteinsäure in den Beeren fast nicht mehr nachzuweisen war, fand sie sich in noch ziemlicher Menge in den Blättern vor. Auch in den einzelnen Pflanzentheilen, z. B. der Frucht, ist ihre Verbreitung nicht immer eine gleichmässige. So absorbiren die Samen der unreifen Stachelbeeren das Doppelte an Jod als wie der Fruchtbrei; dagegen fanden wir im fleischigen Theil völlig reifer Aepfel noch sehr kleine Mengen von Glycobernsteinsäure und in den Kernen keine Spur mehr.

Angesichts dieser Thatsachen kann man sich des Gedankens nicht erwehren, dass die Glycobernsteinsäure, oder sagen wir im Allgemeinen: die Glycoside, eine wichtige Rolle in dem Assimilationsprocess der Pflanzen spielen, dass sie, wie die Stärke, aus der Kohlensäure und dem Wasser

---

[1]) Die Glycobernsteinsäure als solche haben wir in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Bananen und dem Steinpilz nachgewiesen.

der Luft entstehen, und nicht ein Umsetzungsproduct vorher gebildeter Assimilationsproducte, z. B. der Stärke sind. Bevor wir weiter gehen und experimentelle Versuche zur Lösung dieser Frage anführen, müssen wir einem Einwand, der wohl sofort von Seiten der Herren Pflanzenphysiologen erhoben werden wird, entgegentreten oder vielmehr schon hier ihn zu beantworten suchen.

Den bahnbrechenden Arbeiten von Sachs verdanken wir die Kenntniss, dass nur grüne, also chlorophyllführende Pflanzen, Kohlensäure und Wasser der Atmosphäre unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, unter Abgabe von Sauerstoff, assimiliren, und dass das erste **wahrnehmbare** Assimilationsproduct die Stärke ist.

Nun, so wird man einwenden, da die Glycobernsteinsäure in den Pilzen, also in nicht assimilirenden Pflanzen aufgefunden wurde, so kann sie auch kein Assimilationsproduct sein. Der Einwand muss sich Jedem aufdrängen, der auch nur die Elemente der Pflanzenphysiologie sich zu eigen gemacht hat. Wir kommen darüber zu folgender Betrachtung: In pflanzenphysiologischer Beziehung kann man die Pilze mit den Thieren vergleichen. Dem Thiere sind die unorganischen Verbindungen nur mittelbare Quelle der Nahrung; es bedarf zu seiner Ernährung fertig gebildeter, organischer Moleküle, die es durch die Vermittlung der Pflanzen, durch deren Fähigkeit organische Substanzen synthetisch aus unorganischen zu schaffen, erhält. Ganz so die Pilze. Auch sie können nicht aus unorganischer Materie organische Körper erzeugen, sie nähren sich, als Schmarotzer, von vorher gebildeten organischen Stoffen, und enthalten, unter anderem, an Stelle der vegetabilischen Stärke die thierische, das Glycogen. — Was spricht aber gegen die Annahme, dass die Glycoside nicht nur durch Assimilation, sondern unter gewissen Bedingungen auch aus schon fertig gebildeten, organischen Molekülen entstehen können? Hat nicht A. F. W. Schimper nachgewiesen, dass die Stärke sich auch in nicht assimilirenden Pflanzentheilen bilden kann? — Wir citiren aus A. Hansen's interessanter Arbeit[1]): »Es fand sich (nach Schimper's Beobachtungen), dass auch hier die Stärkebildung an gewisse Organe gebunden ist, die den Chlorophyllkörnern bis zum gewissen Grade ähnlich sind und den Namen »Stärkebildner« erhielten. Die Bildung der Stärkekörner in oder an diesen farblosen protoplasmatischen Körperchen, welche eine verschiedene Form besitzen, gleicht äusserlich der Entstehung der Stärke in den Chlorophyllkörnern, allein es ist der fundamentale Unterschied wohl im Auge zu behalten, dass die Stärkebildner ihre Stärke nicht durch Assimilation der Kohlensäure erzeugen, sondern dieselbe nur aus schon vor-

[1]) A. Hansen, Geschichte der Assimilation und Chlorophyllfunction. Arbeiten des botanischen Instituts in Würzburg. Bd. II, 601.

handenen und aus anderen Zellen zugeführten assimilirten Stoffen umbilden.« Was spricht gegen eine ähnliche Bildung der Glycoside in den Pilzen? Und — hier berühren wir eine vielfach discutirte Frage — sollten nicht die Glycoside, bezw. die Glycosen, Vorläufer der Stärke- und Cellulosebildung sein? Sollten nicht in den Stärkebildnern, die aus anderen Zellen zugeführten assimilirten Stoffe Glycosen sein, und die Stärke aus ihnen durch Dehydratation entstehen? Hydratation und Dehydratation spielen gewiss im pflanzlichen Organismus eine grosse Rolle und würde man mit Unrecht die in demselben vorgehenden Reactionen und die geleistete Arbeit einzig auf Reductions- und Oxydationsvorgänge beziehen. Wie Berthelot[1]) den Ursprung der thierischen Wärme nicht einzig auf Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabscheidung zurückführt, sondern aus thermochemischen Gründen die Wasserentziehung und Wasseraufnahme als wichtige Factoren betrachtet, so dürfte dasselbe Phänomen im Pflanzenreich sich zeigen und in demselben Wärme nicht nur durch Assimilation und Athmung, sondern auch durch chemische Umlagerungen, Hydratation und Dehydratation erzeugt werden.

Wir wollen nun nicht behaupten, dass die Stärke absolut aus vorhergebildeten Glycosen entstehen muss und dass die Glycoside als Assimilationsproducte in directer Beziehung zur Ernährung der Pflanzen stehen. Wir werden weiter unten diese Frage wieder aufnehmen, glauben aber dennoch dem Gegenstande schon jetzt noch einige Augenblicke widmen zu müssen.

Der um die Pflanzenchemie so hoch verdiente Forscher Rochleder lenkte bereits vor vielen Jahren die Aufmerksamkeit auf die Glycoside und deren Antheil am Aufbau der Kohlenhydrate in den Pflanzen[2]). »Es ist selbst möglich«, so sagt er, »dass in einer bestimmten Zellenreihe dabei Stoffe (Glycoside) gebildet, bereits in der nächsten Zellenschicht durch ein Ferment zersetzt werden, so dass sie sich nie in grösserer Menge anhäufen können«. Sodann: »Es gelingt mit Leichtigkeit, die verschiedenen Kohlenhydrate in Traubenzucker überzuführen. Bei der sogenannten schleimigen Gährung geht Zucker theilweise in eine Art Gummi über. Mitscherlich hat ein Ferment entdeckt, welches Cellulose in ein lösliches Kohlenhydrat überführt. Es geht daraus hervor, dass es der Pflanze leicht sein muss, die verschiedenen Kohlenhydrate zu erzeugen, wenn einmal eines gebildet ist. Wenn daher die Glycoside durch Einwirkung eines Fermentes Traubenzucker liefern, so wird Cellulose zur Bildung von Zellen ohne Schwierigkeit daraus entstehen können, oder statt der Cellulose Stärke oder Dextrin daraus hervorgehen«.

---

[1]) Berthelot, Essai de mécanique chimique T. 1, 99.
[2]) Rochleder, Phytochemie pag. 328.

Sachs schenkt diesen Betrachtungen grosse Aufmerksamkeit und sagt darüber[1]): »Die Glycoside sind in ihrer Beziehung zur Entwicklung der Gewebe noch nicht (mikrochemisch) untersucht, es fehlt daher an jeder Handhabe zur Beurtheilung der Rolle, die sie bei dem Aufbau der Organe übernehmen; dass der aus ihnen leicht darstellbare Zucker (Glycose) in den Pflanzen frei werden könne, wie bei künstlicher Behandlung, ist möglich, ob er es wirklich thut, ungewiss; wenn aber die Glycoside die Entstehung von Glycosen vermitteln sollten, so wäre wohl anzunehmen, dass diese dann gleich anderen Kohlenhydraten auch zur Zellhautbildung benutzt werden könnte. Den Glycosiden die Vermittlerrolle für die Entstehung aller Kohlenhydrate überhaupt zu übertragen, wie es Rochleder andeutet, scheint doch zu gewagt gegenüber der Thatsache, dass im Chlorophyll der Blätter so grosse Massen von Stärke entstehen, von der man mit Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dass sie mit dem Assimilationsprocess unmittelbar zusammenhängt; wenigstens dürfte man, wenn jene Ansicht sich bewähren sollte, erwarten, dass gerade in den chlorophyllhaltigen Assimilationsorganen Glycoside in Masse anzutreffen seien, statt dessen finden sie sich aber, wie es wenigstens scheint, vorzugsweise in den Reservebehältern oder in den Theilen, die sich auf deren Kosten nähren«. Und weiter (S. 360): »Wenn alle Kohlenhydrate ihre Entstehung den Glycosiden verdankten, wenn ohne vorhergehende Bildung eines Glycosides ein Kohlenhydrat sich nicht bilden könnte, dann müsste die Vertheilung der Stoffe in den Pflanzen wohl eine andere sein; dann dürfte man erwarten, dass sich Glycoside in den grünen Blättern, den Assimilationsorganen, allgemein finden, dass ihre Masse aber abnähme in den Ablagerungsorten, dass sie endlich bei der Keimung oder ähnlichen Ernährungsvergängen gar nicht zum Vorschein kämen«.

Dass die Glycoside der mikrochemischen Untersuchung entgingen, ist nur zu begreiflich. Die Glycoside, um die es sich hier handelt, finden sich im Zellsafte gelöst und sind farblos; ferner besitzen wir gegenwärtig noch kein Reagens, welches dieselben direct als solche erkennen liesse, denn selbst die Gallensäurereaction beruht zunächst auf ihrer Spaltung in Zucker. Der Forderung aber, dass, wenn die Glycoside als Assimilationsproducte eine Rolle spielen, sie sich in den chlorophyllhaltigen Theilen der Pflanzen auffinden lassen müssen, hat unsere Untersuchung Genüge geleistet. Nicht so einfach gestaltet sich die Keimungsfrage.

[1]) Sachs, Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen, 1865, pag. 369.

Um zu prüfen, ob die Glycoside wirklich als Assimilationsproducte und nicht als Producte des Stoffwechsels aufzufassen sind, stellten wir einige Keimungsversuche an.

Gartenkresse wurde im Finstern so weit als möglich keimen gelassen, bis die etiolirten Pflänzchen eine Höhe von 7—10 cm erreicht hatten; dann wurde eine gewogene Menge derselben mit Wasser verrieben, zum Sieden erhitzt, mit Bleiacetat u. s. w. behandelt und sodann mit Jodlösung versetzt. Es fand eine sehr geringe Jodabsorption statt, auf 1 g der etiolirten Pflanzen kam $^1/_2$ mg Jod. Die etiolirten Pflanzen wurden sodann dem Lichte ausgesetzt und nach dem völligen Ergrünen abermals die absorbirte Jodmenge bestimmt: dieselbe war um die Hälfte grösser.

Roggen wurde im Finstern und am Lichte keimen gelassen. Nach 15 Tagen wurden die etiolirten und die grünen Pflänzchen wie oben angegeben behandelt und die Auszüge mit 5 pro mille Jodlösung versetzt. 5 g der etiolirten Pflänzchen absorbirten 0.2 ccm, dieselbe Menge grüner Pflanzen 0.3 ccm Jodlösung.

Da nun die Samen der geprüften Pflanzen keine jodabsorbirende Substanz enthielten, so würden diese Keimungsversuche zunächst ergeben, dass die Glycoside nicht zu den Assimilationsproducten zu zählen sind, sondern aus den Reservestoffen entstehen, demgemäss den Producten des Stoffwechsels angehören. Angesichts der Thatsache aber, dass in den chlorophyllhaltigen Pflanzen ihre Menge zunimmt, ist man andererseits dennoch berechtigt, sie den Assimilationsproducten beizuordnen, und dürften die von uns angestellten Versuche, sowie die oben gelegentlich der Pilze bereits erörterten Verhältnisse zu dem Schlusse berechtigen, dass die Glycoside sowohl durch Assimilation als durch Stoffwechsel entstehen.

Wir können nicht umhin, dankend des Interesses zu erwähnen, welches Herr B. Schnetzler und Herr Dr. Jean Dufour, Assistent am botanischen Institut des eidgenössischen Polytechnikums, dieser Arbeit schenken. Letzterer legte uns unter anderen noch folgende Frage zur Beantwortung vor: »Sind die Glycoside ein Assimilationsproduct, so müssen sie aus den Blättern verschwinden, sobald dieselben kein Chlorophyll mehr enthalten, müssen also z. B. in den weissen Theilen von gescheckten Blättern und in den gelben Herbstblättern fehlen.«

Der Versuch war der Assimilationstheorie günstig. Mit gescheckten Blättern ist das Experiment schwer durchzuführen, weil es fast nicht möglich ist, völlig chlorophyllfreie Parthieen auszuschneiden; immerhin fanden wir, dass bei den Blättern von Pelargonium roseum die grünen Theile mehr Jod absorbiren als die weissen. Ganz positiv war das Resultat mit Herbstblättern. Wir sammelten solche von der Rosskastanie und den Stachelbeeren, in denen wir im Sommer die jod-

absorbirende Substanz, und zwar Glycobernsteinsäure, nachgewiesen. Die gelb gewordenen Stachelbeerblätter und die gelben Blattspreiten der Rosskastanienblätter absorbirten keine Spur von Jod mehr, während die getrennten, noch etwas grünen Stiele des Rosskastanienblattes noch ganz geringe Mengen von Jod aufnahmen. So sind wir denn wohl berechtigt, die Glycoside unter die Assimilationsproducte der Pflanzen einzureihen, und treten hiermit an eine der wichtigsten Fragen der Pflanzenphysiologie heran.

Die Thatsachen, auf welche sich die jetzige Assimilationstheorie stützt, sind wenig zahlreich: durch das Chlorophyll assimiliren die Pflanzen im Sonnenlichte Kohlensäure und Wasser unter Abgabe von Sauerstoff, und das erste wahrnehmbare Product der Assimilation ist die Stärke. — Das ist wohl so ziemlich Alles, was man weiss, was man experimentell erforschen konnte, und, lassen wir die von Sachs gemachte Entdeckung der Stärke als Assimilationsproduct bei Seite, so müssen wir gestehen, dass seit den über hundertjährigen Beobachtungen Ingenhouss' wenig Neues erkannt wurde, und »was ist das erste Assimilationsproduct« tritt noch heute als eines der wichtigsten zu lösenden Probleme in den Vordergrund.

Liebig nahm als erstes Assimilationsproduct die Pflanzensäuren an, und, da deren Menge beim Reifen der Früchte abnimmt, so gelangte er zu dem Schlusse[1]), »dass der Kohlenstoff der organischen Säure in der unreifen Frucht zu einem Bestandtheile des Zuckers in der gereiften wird, dass also durch ein Austreten von Sauerstoff unter Hinzutreten der Bestandtheile des Wassers die Säure übergeht in Zucker«. Diese vielfach bekämpfte und vertretene Ansicht ist bisher direct weder bewiesen noch wiederlegt worden. In einer interessanten Mittheilung schloss Ballo[2]) neuerdings sich der Liebig'schen Hypothese an; auch der Eine[3]) von uns hat dieselbe früher vertreten; nach den jetzigen Erfahrungen können wir uns derselben jedoch nicht mehr anschliessen. Wir sind gezwungen, eine gleichzeitige Bildung von Säuren und Zucker, welche theilweise sich zunächst zu Glycosiden vereinigen, anzunehmen, müssen daher sowohl die Säuren und Glycoside als auch die Stärke zu den ersten Assimilationsproducten zählen.

Angesichts des Widerspruches, dem wir begegnen werden, muss diese Annahme soviel als möglich des hypothetischen Gewandes entkleidet werden. Bis jetzt huldigen die meisten Pflanzenphysiologen der Ansicht, dass die Zuckerarten Umsetzungsproducte der Stärke sind,

---

[1]) Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur u. s. w., 9. Aufl., herausgegeben von Zoellner, S. 134.

[2]) Diese Berichte XVII, 11.

[3]) Brunner, diese Berichte III, 976 und Bull. Soc. vaud. Sc. nat. XIII, 73, pag. 348.

ohne jedoch die von Baeyer[1]) ausgesprochene Hypothese gänzlich zu verwerfen, nach welcher die Kohlenhydrate durch Condensation des Formaldehydes entstehen könnten, der, wie schon Rochleder[2]) annahm, durch Vereinigung des durch Reduction der Kohlensäure erzeugten Kohlenoxydes mit Wasserstoff gebildet würde. Auch was die Pflanzensäuren anbetrifft, herrscht keine Uebereinstimmung der Ansicht. Einige Forscher zählen sie zu den Assimilationsproducten, einige zu den durch Stoffwechsel erzeugten Substanzen und wieder andere zu den Oxydationsproducten. So z. B. sagt Adolf Mayer[3]), indem er Liebig's Theorie bekämpft: »Wir haben daher, bis genügende Beweise des Gegentheiles vorliegen, uns die Pflanzensäuren, die wir in den verschiedenen Organen vorfinden, als durch secundäre Processe entstehend, zu denken, d. i. durch Oxydationsvorgänge der gebildeten organischen Substanz, der Kohlenhydrate oder deren Umwandlungsproducte«. Wenn schon diese Ansicht durch die Zunahme der Pflanzensäuren während der Nacht, wo also wesentlich Oxydationserscheinungen in den Pflanzen beobachtet werden, eine Stütze zu finden scheint, dürfte dieselbe doch wohl zu allgemein gefasst sein und nicht allen Umständen Rechnung tragen. Dass die Säuren auch durch Oxydationsvorgänge entstehen können und theilweise entstehen, ist zweifellos, dennoch aber müssen wir gleichzeitig an ihrer Bildung durch Reduction der Kohlensäure, also während des Assimilationsprocesses, festhalten, denn sie sowohl als auch die Glycosen entstehen in grünen Blättern und Früchten, welche keine Spur von Stärke enthalten. Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, ist ferner nichts plausibler als die Annahme, dass die sauerstoffreiche Kohlensäure durch die in den chlorophyllhaltigen Zellen stattfindende Reduction zunächst in sauerstoffärmere Säuren umgewandelt wird.

Die in Pflanzen unter dem Einflusse des Lichtes vor sich gehenden Processe, dürften übrigens weitaus complicirter sein als das allgemein angenommen wird. So handelt es sich jedenfalls nicht einzig und allein um eine Reduction der Kohlensäure; auch die Salpetersäure und Schwefelsäure müssen, damit die Proteïnkörper sich bilden können, reducirt werden und könnte der hierbei frei werdende Sauerstoff zur Synthese eines Theiles der organischen Säuren beitragen. Ferner dürfte der aus der Wurzel aufsteigende, sogenannte rohe Nahrungssaft, weitaus intensiver an der Bildung der Pflanzenorgane sich betheiligen als das ihm bislang zugeschrieben wurde. Durch ihn werden die unorganischen Salze in die Zellen eingeführt; dass ohne diese die wichtigsten Verbindungen der Pflanzen nicht ent-

[1]) Diese Berichte III, 66.
[2]) Rochleder, Phytochemie S. 321.
[3]) A. Mayer, Lehrbuch der Agriculturchemie 1871, S. 139.

stehen können, darf als zweifellos betrachtet werden, man denke nur an das Chlorophyll, welches ebenso wenig des Eisens entbehren kann, wie der Blutfarbstoff. Dass die in den Pflanzen unter Belichtung sich vollziehende Arbeit höchst complicirt ist, geht noch aus dem von Pringsheim gelieferten Nachweis hervor, dass die Athmung der Pflanzen, also Sauerstoffaufnahme, auch in directem Sonnenlicht stattfindet, und aus den von Dehérain und Maquenne[1]) angestellten Versuchen, welche ergeben, dass der eingeathmete Sauerstoff nicht die einzige Ursache der Entstehung der ausgeathmeten Kohlensäure ist, sondern dass ein Theil der Kohlensäure äusseren, der Gährung ähnlichen Erscheinungen, ihren Ursprung verdankt. Auch könnte diese Beobachtung die von A. Mayer, de Vries, Kraus und kürzlich von O. Warburg[2]) festgestellte Säurezunahme bei Verdunkelung erklären und die Ansicht dieser Forscher, dass die Säurebildung als ein Oxydationsprocess, wahrscheinlich als eine Oxydation der Kohlenhydrate aufzufassen ist, modificiren. Was diese Säurezunahme anbetrifft, so dürfte ein neuer Factor in die Versuche einzuführen sein. Bisher wurde die Säuremenge summarisch durch Titration mit Normalalkali bestimmt, ohne dass gleichzeitig der qualitativen Untersuchung Rechnung getragen wäre. Wir halten es für nothwendig und werden unser Augenmerk darauf richten, zu erforschen, ob in der qualitativen Zusammensetzung der Pflanzensäuren Nachts nicht eine Veränderung eintritt. Sollte z. B. die Bildung von Säuren mit höherem Molekulargewicht während der Nacht zunehmen, so würden einfache acidimetrische Bestimmungen, wie sie bisher ausgeführt wurden, nicht genügen.

Auf die Assimilationstheorie zurückkommend, müssen wir zunächst uns fragen, ob es überhaupt möglich sein wird ein einziges, primäres Assimilationsproduct, aus dem durch weiteren Aufbau die mannigfachen Pflanzenkörper hervorgehen würden, aufzufinden, und müssen uns dann sagen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach durch Reduction der Kohlensäure gleichzeitig die verschiedensten Verbindungen entstehen. Betrachten wir das Kohlensäurehydrat $CO(OH)_2$ als diejenige Form, in welcher dieselbe in die Pflanze aufgenommen wird, so ist doch nichts ungezwungener als die Annahme, dass durch Reduction der Kohlensäure in erster Linie die für die Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone u. s. w. charakteristischen Gruppen entstehen:

$$CO(OH)_2 + H = H_2O + \underbrace{CO\,.\,OH}_{\text{Carboxyl}} + H = \underbrace{HCO\,.\,OH}_{\text{Ameisensäure}}$$

[1]) La nature 1885, p. 384.

[2]) Berichte der deutschen botan. Gesellschaft Band III, Heft 7.

$$CO.(OH)_2 + H_3 = 2H_2O + \underbrace{CO.H}_{\text{Aldehydrest}} + H_2 = \underbrace{CH_2OH}_{\text{pr. Alkoholrest}}$$

$$\text{oder } -CO.H + H = \underbrace{HCO.H}_{\text{Formaldehyd}}$$

$$CO(OH)_2 + H_2 = 2H_2O + \underbrace{CO}_{\text{Ketonrest}} + H_2 = \underbrace{CH.OH}_{\text{sec. Alkoholrest}} \text{ etc.}$$

Selbstverständlich betrachten wir das Wasser als die Wasserstoffquelle, und schliessen uns der von Erlenmeyer[1]) ausgesprochenen Ansicht an, dass die Wassermoleküle unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen und des Chlorophylls zunächst in Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd gespalten werden, und dass letzteres sich alsdann wieder in Wasser und in Sauerstoff, der ausgeathmet wird, umsetzt:

1) $2HOH = HO\cdots OH + H_2$ und 2) $HO\cdots OH = HOH + O$.

Durch Vereinigung der eben angeführten Reste im Entstehungszustande werden sodann gleichzeitig die verschiedensten Verbindungen entstehen, wie etwa nachfolgende, sich auf die Säuren beschränkende Beispiele es darthun könnten.

$$2\,CO.OH = \underbrace{CO.OH}_{\text{Oxalsäure}}; \quad CO.OH + CO.H = \underbrace{CO.OH}_{\text{Glyoxylsäure}}$$

$$CO.OH + CH_2.OH = \underbrace{CO.OH}_{\text{Glycolsäure}};$$

$$2\,CO.OH + 2\,CH.OH = \underbrace{\begin{matrix}CHOH--COOH\\ CHOH--COOH\end{matrix}}_{\text{Weinsäure.}}$$

Neben diesen Reactionen können und werden höchst wahrscheinlich noch andere verlaufen. Wir geben zunächst die Gleichungen, in deren Sinne unserer Ansicht nach diese Reactionen vor sich gehen dürften:

$$\underbrace{CO(OH)_2}_{\text{Kohlensäure}} + H_2 = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + H_2O$$

$$2\,CO(OH)_2 + H_2 = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + 2\,H_2O$$

---

[1]) Diese Berichte X, 634.

$$\underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + H_2 = \underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + H_2 = \underbrace{C_2H_4O_3}_{\text{Glycolsäure}}$$

$$2\,\underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + 3\,H_2 = \underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2\,H_2O$$

$$2\,\underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + 2\,H_2 = \underbrace{C_4H_6O_5}_{\text{Aepfelsäure}} + H_2O;$$

$$\text{und } C_4H_6O_5 - H_2O = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Fumarsäure}}$$

$$2\,\underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + H_2 = \underbrace{C_4H_6O_6}_{\text{Weinsäure}}$$

$$3\,\underbrace{C_2H_2O_3}_{\text{Glyoxylsäure}} + 3\,H_2 = \underbrace{C_6H_8O_7}_{\text{Citronensäure}} + 2\,H_2O;$$

$$\text{und } C_6H_8O_7 - H_2O = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Aconitsäure.}}$$

Schon früher stellte der Eine[1]) von uns eine ähnliche Reihe auf; damals war es aber noch nicht gelungen die Glyoxylsäure in den Pflanzen nachzuweisen, nachdem dies geschehen, ist die Reihe geschlossen und bleibt uns nur noch übrig die derselben zu Grunde liegenden Motive anzuführen.

Kolbe und Drechsel und Kolbe und Schmidt erkannten zuerst, dass Ameisensäure und Oxalsäure die ersten Reductionsproducte der Kohlensäure sind und, da Oxalsäure durch Einwirkung von Wasserstoff in Glyoxylsäure und letztere in Glycolsäure übergeht, so wird gegen die Auffassung dieser vier Säuren als der ersten Glieder der Reihe kaum ein Einwand erhoben werden können. Was speciell die Glyoxylsäure anbetrifft, so zwingen uns sowohl chemische als auch pflanzenphysiologische Gründe ihr einen hervorragenden Platz unter den an den Synthesen der Pflanzenstoffe theilnehmenden Assimilationsproducten einzuräumen. Wir erinnern daran, dass die aus der Oxalsäure durch Reduction entstehende Desoxalsäure sich in Glyoxylsäure und unter gewissen Oxydationsbewegungen in Tartronsäure spaltet (Brunner[2]); die früher ausgesprochene Ansicht, dass unter den Nebenproducten bei der Darstellung von Desoxalsäure die Weinsäure zu suchen sei, welche durch Einwirkung von Wasserstoff auf zwei Moleküle Glyoxylsäure entstehen könnte (Brunner), fand später durch

[1]) Diese Berichte IX, 984 und Bull. Soc. vaud. Sc. natur. XIII, 356.
[2]) Diese Berichte XII, 547.

Debus[1]) eine experimentelle Bestätigung. Eine andere interessante Beziehung der Glyoxylsäure zu den Pflanzensäuren erhellt aus der Betrachtung, dass die Desoxalsäure sich neben Glyoxylsäure in Traubensäure spaltet, sowie dass letztere synthetisch durch Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure entsteht. Denkt man ferner an die nahen Beziehungen der Bernsteinsäure und Aepfelsäure zu der Weinsäure, so ist wohl nichts gerechtfertigter als der Schluss: wenn Weinsäure durch Reduction von Glyoxylsäure entsteht, so werden auch Aepfel- und Bernsteinsäure aus ihr in den Pflanzen sich bilden können. Weniger plausibel erscheint im ersten Augenblicke die Hypothese, dass auch die Citronensäure aus Glyoxylsäure in den Pflanzen entstehe. Vergegenwärtigt man sich aber die Constitution dieser dreibasischen Säure, und trennt die direct an den drei Carboxylen haftenden Atomgruppen,

$$CH_2 . CO . OH$$

$$C(OH) . CO . OH$$

$$CH_2 . CO . OH$$

so wird man zugeben müssen, dass durch Condensation und Reduction dreier Moleküle der einbasischen Glyoxylsäure, die als Aldehydsäure[2]) jedenfalls leicht Condensationsproducte liefert, auch die Citronensäure in den Pflanzen entstehen kann. Was die in obiger Reihe angenommene Bildung der Fumarsäure und Aconitsäure durch Dehydratation der Aepfel- und Citronensäure anbetrifft, so bedarf dieselbe keiner weiteren Erklärung.

Wir sagten, dass auch pflanzenphysiologische Gründe uns veranlassen der Glyoxylsäure eine wichtige Rolle zuzuschreiben; wir werden dazu durch directe Beobachtung getrieben. Die Glyoxylsäure und die anderen ersten Ausdrücke der Reihe: Ameisen-, Glycol- und Oxalsäure, finden sich wesentlich in ganz jungen Früchten, im allerersten Stadium ihrer Entwicklung[3]). Die höheren Glieder der Reihe nehmen mit fortschreitender Reife an Menge zu,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 166, 128.

[2]) Wir gehen nicht so weit wie die HHrn. Oscar Loew und Thomas Bokorny, welche in ihrer Schrift, »die chemische Ursache des Lebens« (München 1881), den von ihnen in lebenden Pflanzenzellen nachgewiesenen Aldehydgruppen eine so eminent wichtige Rolle zuschreiben, dass sie z. B. »die lebendigen Eigenschaften der Protoplasma auf die Energie der Aldehydgruppen zurückführen«, und schliesslich »die Cardinalfrage: Wie entstand das erste Protoplasma auf Erden? nur als eine Frage der Zeit betrachten.«

[3]) Horster und Erlenmayer wiesen die Glycolsäure im unreifen Traubensafte nach (Zeitschr. f. Chem. VII, 212).

während die ersten Glieder mehr und mehr abnehmen und, besonders die Glyoxylsäure, mit völliger Maturität gänzlich verschwinden. Während die Glyoxylsäure in den reifen Früchten nicht mehr nachzuweisen ist, findet sie sich in den grünen Blättern noch vor, wird also in ihnen noch erzeugt und muss auf dem Wege bis zur Frucht eine Condensation und Reduction in höhere Fruchtsäuren erleiden.

Wir müssen uns abermals der Entstehung des Zuckers in den Pflanzen zuwenden, und wiederholen: Der gelieferte Nachweis der Glycoside in unreifen Früchten und Blättern und die sich daranschliessenden, oben angeführten Versuche zwingen uns, die Glycoside als Assimilationsproducte aufzufassen, wir müssen daher an einer gleichzeitigen Bildung von Säuren und Glycosen festhalten. Da wir nun chemisch keine Anhaltspunkte haben, welche eine Umwandlung der Fruchtsäuren in Zucker beweisen, so werden die Glycosen wahrscheinlich durch Zusammentritt der aus der Kohlensäure durch Reduction entstehenden Alkohol- und Aldehydgruppen sich bilden.

Zur weiteren Stütze unserer Ansicht müssen wir noch eines Versuches erwähnen. Wir verfolgten die allmähliche, quantitative Säure- und Zuckerzunahme in den Stachelbeeren von ihrem jüngsten Stadium an bis zur völligen Reife. Die Stachelbeeren sind ein vorzügliches Untersuchungsmaterial; wir fanden in ihnen die wichtigsten Fruchtsäuren, als: Ameisensäure, Oxalsäure, Glyoxylsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Der Untersuchungsgang der quantitativen Bestimmungen war folgender:

Die Stachelbeeren, jedesmal ein Kilo, wurden zerquetscht, dann stark ausgepresst und der Pressrückstand bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaction mit destillirtem Wasser ausgezogen. Die Auszüge wurden zum Sieden erhitzt, noch warm filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und die Gesammtmenge der Flüssigkeiten auf zwei Liter verdünnt. Nach dem Entfärben mit Thierkohle wurden alsdann je 100 ccm zur Säurebestimmung mit $^1/_{10}$ Normalnatron, und Phenolphtaleïn als Indicator, titrirt. Den Säuregehalt berechneten wir auf Bernsteinsäure, da deren Aequivalentgewicht etwa das Mittel desjenigen der vorhandenen Fruchtsäuren bietet.

Zur Zuckerbestimmung wurden 100 ccm der Flüssigkeit mit neutralem Bleiacetat gefällt, filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und sodann auf 500, später, bei grösserem Zuckergehalt, auf 1000 ccm verdünnt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit Fehling'scher Lösung titrirt. Jede Probe der Stachelbeeren wurde auf Glycosen und Rohrzucker geprüft; in keinem Falle konnte letzterer nachgewiesen werden, indem nach geschehener Inversion die Titration stets dieselbe Zuckermenge wie vorher ergab. Wir verzeichnen in nachstehender Tabelle den zu verschiedenen Zeiten gefundenen Zucker- und Säuregehalt

und stellen in runden Zahlen das Verhältniss derselben zu einander daneben.

	Gehalt der Stachelbeeren an Säure	Glycose	Verhältniss d. Säure zur Glycose
1. Mai	5.3 pro Mille	17.5 pro Mille	1 : 3
9. »	8.4 »	19.6 »	1 : 2
23. »	15.5 »	23.5 »	1 : 1.5
4. Juni	19.1 »	18.5 »	1 : 1
20. »	— »	29.4 [1]) »	—
4. Juli	17.1 »	50.26 »	1 : 3
19. »	15.3 »	51.05 »	1 : 3

Diese Zahlen ergeben, dass am Ende der Reife das Verhältniss der Säure zum Zucker dasselbe ist, wie beim Beginn derselben. Johannisbeeren lieferten ein ähnliches Resultat:

7. Mai	5.4 pro Mille	15.8 pro Mille	1 : 2.9
4. Juli	18.3 »	40.5 »	1 : 2.2

Die allgemein verbreitete Ansicht, dass mit fortschreidender Reife der Säuregehalt ab-, der Zuckergehalt zunimmt, trifft demnach, für die vorliegenden Früchte wenigstens, nicht zu. In den ersten Wochen der Entwicklung überwiegt bei diesen Früchten die Säurebildung, und das so lange, als die Frucht noch grün ist, also assimilirbare Eigenschaften besitzt; dann, beim Reifen, beim Gelbwerden, wo das die Assimilation einleitende Chlorophyll verschwindet, tritt zunächst ein Stillstand und schliesslich eine geringe Abnahme des Säuregehaltes ein. Die Zuckerbildung bleibt in den ersten Wochen, so lange die Frucht noch grün ist, fast stationär und nimmt mit dem Verschwinden des Chlorophylls der Frucht rasch zu. Trotzdem ist aber das Verhältniss von Säure zu Zucker in der reifen, süssen Frucht dasselbe, wie in der unreifen, sauren.

Die geringe Säureabnahme gegen Ende der Maturität kann einer theilweisen Sättigung derselben durch vorhandene Basen zugeschrieben werden; der Umstand aber, dass in den Früchten, so lange sie grün sind, der Säuregehalt bedeutend zunimmt, während die Blätter zu der gleichen Zeit nur wenig Säure enthalten, drängt zu der Ueberzeugung, dass die Säuren zum Theil in den Früchten selbst erzeugt werden, dass sie Assimilationsproducte derselben sind. Aus vorhergebildeter Stärke können sie nicht entstehen, denn weder Stachel- noch Johannisbeeren enthalten dieselbe.

Woher kommt es aber, dass die Früchte, trotzdem sie im ersten Stadium dieselbe relative Säure- und Zuckermenge enthalten wie im letzten, zuerst ganz schwach sauer, dann stark sauer und schliesslich

[1]) Die Säurebestimmung ging verloren.

angenehm süss-sauer schmecken? Die Erklärung geht ungezwungen aus unserer Untersuchung hervor. Wir zeigten, dass die Glycobernsteinsäure mit zunehmender Reife aus der Beere verschwindet; nun, in der unreifen Frucht ist der Zucker anfangs gänzlich, später noch theilweise an Säure gebunden und findet sich in der Frucht als Glycosid vor; da in dem Glycosid die sauren Carboxylgruppen sowohl als auch die Alkoholgruppen der Glycose theilweise neutralisirt sind, so ist ganz zu Anfang Geschmack und Reaction der Frucht kaum sauer und gleichzeitig auch nicht süss, es ist eben kein freier Zucker vorhanden. Später überwiegt die Säurebildung in den Früchten die in den Blättern vor sich gehende Glycosidbildung, die Frucht schmeckt und reagirt nur noch sauer; dann, bei fortschreitender Reife, hört die Säurebildung in der Frucht wegen Mangels an Chlorophyll auf, während durch fermentative Wirkung der Zellen das Glycosid in freie Säure und freien Zucker gespalten wird. Die Frucht bietet nun den angenehmen Geschmack, welchen ein Gemisch von Zucker und Säure besitzt.

In ähnlicher Weise lässt sich das sogenannte »Nachreifen« der Früchte erklären. Die grün gepflückte Frucht enthält noch unzersetztes Glycosid; wird dieselbe dann lagern gelassen, so spaltet sich mit der Zeit das Glycosid durch Fermentwirkung in Zucker und Säure, eine Spaltung, welche bekanntermaassen durch Wärme beschleunigt wird.

Nachdem Sachs die Stärke als erstes wahrnehmbares Assimilationsproduct erkannt hatte, wurde diese Entdeckung vielfach in dem Sinne gedeutet, dass die Stärke wirklich das erste Assimilationsproduct sei, aus dem durch Spaltung, Oxydation u. s. w. die anderen Pflanzenkörper hervorgehen. In neuerer Zeit glaubt Pringsheim[1]), in einem von ihm als »Hypochlorin« bezeichneten Körper, der in allen Chlorophyllkörnern enthalten ist, das allgemeine, primäre Assimilationsproduct der grünen Pflanzen erkannt zu haben. Die chemische Natur dieser Substanz ist aber noch so wenig aufgeklärt, dass wir an diesem Orte nicht näher darauf eingehen können, um so weniger, als Pringsheim's Forschungen über diesen Gegenstand noch nicht abgeschlossen sind.

Wir haben bereits im Vorstehenden die Ansicht ausgesprochen, dass es unseres Erachtens keines besonderen, primären Assimilationsproductes bedarf, um sich die in den Pflanzen vollziehenden Synthesen erklären zu können, auch dürfte es wohl schwerlich gelingen, ein einziges chemisches Individuum aufzufinden, welches die Grundlage aller anderen pflanzlichen Stoffe bildet, aus dem durch weiteren Aufbau Kohlenhydrate, Säuren, Kohlenwasserstoffe, Proteïnkörper u. s. w. hervorgehen. Das erste Assimilationsproduct wird und muss naturnoth-

[1]) Chemisches Centralblatt 1880, 31.

wendig ein Monocarbonid sein, bald ein Alkohol-, bald ein Säurerest u. s. w., diese Reste verbinden sich im Entstehungsmoment unter einander und erzeugen so gleichzeitig die verschiedensten organischen Körper, deren erster, sichtbarer, die Stärke ist. Sachs sprach sich bereits in ähnlichem Sinne aus[1]): »Wenn ich nach dem Allen die Stärke im Chlorophyll als eines der ersten Assimilationsproducte betrachte, so soll damit nicht gesagt sein, dass innerhalb der Chlorophyllsubstanz Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff sofort zu Stärkemolekülen sich vereinigen, es braucht nicht einmal sogleich irgend ein Kohlehydrat zu entstehen, es ist möglich und wahrscheinlich, dass der von Sauerstoffabscheidung begleitete Process ein sehr verwickelter ist, aus welchem erst durch zahlreiche chemische Metamorphosen die Bildung der Stärke resultirt. Es wäre sogar nicht unmöglich, dass gewisse nähere Bestandtheile des grünen Plasmas selbst sich an den Vorgängen betheiligen, dass z. B. während des Actes der Sauerstoffabscheidung nicht blos die Atome des Wassers und des Radicals der Kohlensäure zusammenwirken, sondern dass dabei Spaltungen und Substitutionen in den Molekülen des grünen Plasmas stattfänden.«

Was die Bildung der Stärke, Cellulose und Glycose anbetrifft, so scheint uns am wahrscheinlichsten, dass Stärke und Cellulose aus vorher erzeugter Glycose resultiren. Gegen diese Anschauung wird wohl eingewandt, dass, da es chemisch keine Schwierigkeiten bietet, Stärke und Cellulose in Glycose zu verwandeln, nicht aber umgekehrt Glycose in Stärke, die Zuckerarten aus der Stärke hervorgehen müssen. Dass eine solche Reaction stattfinden kann und auch wirklich stattfindet, lässt sich nicht bestreiten; es spricht für sie unter anderem die von Buignet[2]) gemachte Beobachtung, dass in unreifen Bananen massenhaft Stärke vorkommt, die allmählich, mit fortschreitender Reife, abnimmt, schliesslich völlig verschwindet und durch Rohrzucker ersetzt wird. Wir stellen diesem Argument ein anderes gegenüber, welches erstens beweist, dass die Stärke nicht unbedingt durch Assimilation in chlorophyllhaltigen Zellen entsteht und entstehen muss, und zweitens, dass Glycose auch ohne gleichzeitige Stärkebildung erzeugt werden kann. Den Beweis dafür finden wir in der Zwiebel (Allium cepa), in deren grünen Zellen sich nur Glycose aber keine Stärke findet. Andere Pflanzen, in denen sich fette Oele an Stelle der Stärke erzeugen, bieten ein ähnliches Beispiel.

Um endgültig die Frage zu entscheiden, um festzustellen, dass die durch Assimilation gebildete Stärke und Cellulose das Stadium der Glycose durchlaufen, wird man gezwungen sein, den bisher wesentlich

---

[1]) Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen, p. 327.
[2]) Annal. de Chimie et Physique LXI, 308.

befolgten Untersuchungsgang zu verlassen. Wir glauben nicht irre zu gehen, wenn wir eine theilweise Lösung des Problemes in thermochemischen Studien suchen. Nach Berthelot[1]) ist die Bildungswärme der Cellulose (+ 345 Cal.) grösser als diejenige der Glycose (+ 265 Cal.) und werden beim Uebergange von Cellulose in Glycose durch Hydratation 149 Cal. entwickelt. Diese Werthe sind meistens nicht experimentell festgestellt, sondern berechnet.

In neuerer Zeit fanden Berthelot und Vieille[2]) für die Cellulose andere Werthe (+ 217 Cal.), die nahezu mit den von Stohmann[3]) erhaltenen übereinstimmen. Stohmann's Untersuchungen über die Wärmewerthe der Kohlenhydrate lehren, dass Bildungswärme der Glycosen geringer ist als diejenige der Saccharosen, Cellulose und Stärke. Für Glycosen und Saccharosen liefert Stohmann Zahlen, welche direct zu dieser Erkenntniss führen. Aus seinen Bestimmungen berechnet sich die Bildungswärme der Glycosen im Mittel auf + 315 Cal., die der Saccharosen auf + 563 Cal. Bei Zugrundelegung der einfachsten Formel, $C_6H_{10}O_5$, für Cellulose und Stärke erhält man für diese Körper eine Bildungswärme von + 217 Cal.; da aber das Molekulargewicht dieser Kohlenhydrate jedenfalls weitaus höher ist als das der Saccharosen, so muss auch ihr Molekularwärmewerth und mit ihm ihre Bildungswärme grösser sein. Es folgt daraus, dass Stärke und Cellulose Endproducte, die Zuckerarten Zwischenproducte der Vereinigung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu Kohlenhydraten sein müssen, demnach die Bildung der Glycosen im Allgemeinen derjenigen der Saccharosen und Stärke vorausgeht. Auch die Verbreitung der Stärke und Cellulose im Pflanzenreiche, welche bei Weitem die der Zuckerarten überwiegt, findet eine Erklärung in dem thermochemischen Verhalten der Kohlenhydrate. Wir haben uns einem eingehenderen Studium dieser Frage zugewendet und hoffen in Bälde darüber zu berichten. Was uns ferner zu erforschen bleibt sind folgende Punkte:

Es muss geprüft werden, ob die von uns so allgemein im Pflanzenreich verbreitet gefundene, jodabsorbirende Substanz, die wir in mehreren Pflanzen als Glycobernsteinsäure erkannt haben, mit letzterer identisch ist oder zu ihr vielleicht in ähnlicher Beziehung steht, wie die Lecithine unter einander, wonach die Glycosenreste mit verschiedenen Säureradicalen verbunden sein würden.

Es sind die quantitativen Verhältnisse zwischen den Glycosidmengen der Blätter, Stengel und Früchte zu ermitteln; die gleichen quantitativen Bestimmungen sind für die Säuren auszuführen und muss

---

[1]) Essai de mécanique chimique I, p. 76, 99 u. 406.
[2]) Compt. rend. 99.
[3]) Journal für prakt. Chemie, N. F. 31, 291.

in beiden Fällen der Einfluss des Lichtes studirt werden; die betreffenden Pflanzenproben sind daher während der Nacht und zu verschiedenen Tageszeiten zu entnehmen.

Die Keimungsversuche sind zu wiederholen und die etiolirten Pflanzen qualitativ und quantitativ mit den im Licht gewachsenen zu vergleichen.

Der Frühling steht vor der Thüre und hoffen wir, zu Ende des Sommers, diese Mittheilung, welche lediglich als Grundlage unserer ferneren Arbeit zu betrachten ist, ergänzen zu können.

Lausanne, im März 1886.

130. Arnold Reissert und Ferd. Tiemann: Ueber Condensationsproducte von β-Anilidosäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Reissert.]

Vor einiger Zeit hat M. Schiller-Wechsler[1]) im hiesigen Laboratorium eine nach der Formel

$$CH_3 . C(CO_2H) . NHC_6H_5 . CH_2 . CO_2H$$

zusammengesetzte Anilidobrenzweinsäure dargestellt und beobachtet, dass diese bei der trocknen Destillation in eine um 2 Moleküle Wasser ärmere, indifferente, bei 98° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{11}H_9NO_2$ übergeht, welche, mit Alkalilauge erwärmt, eine von der Anilidobrenzweinsäure völlig verschiedene Säure vom Schmelzpunkt 163° liefert. Wir haben das Studium dieser beiden Substanzen, deren chemische Constitution sich nicht sogleich aus ihrer Bildungsweise ergiebt, wieder aufgenommen. Die Resultate der neuerdings angestellten Versuche sind kurz die folgenden:

Pyranilpyroinsäure, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_{10}H_{10}NO . CO_2H$.

Die Anilidobrenzweinsäure, $C_{11}H_{13}NO_4$, verliert, wenn man sie einige Zeit wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zunächst ein Molekül Wasser und geht in eine einbasische Säure über, welche wir bis

[1]) Diese Berichte XVIII, 1048.

auf Weiteres als Pyranilpyroinsäure bezeichnen und welche identisch ist mit der von Schiller-Wechsler aus dem bei 98° schmelzenden Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure erhaltenen Säure, aber etwas höher als von Schiller-Wechsler angegeben, nämlich bei 165° schmilzt. Dieselbe wird aus wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze durch Mineralsäuren als weisses, krystallinisches Pulver gefällt, welches sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether löst. Die Monobasicität der Pyranilpyroinsäure ergiebt sich aus den bei der Analyse mehrerer Salze derselben erhaltenen Zahlen, welche in einer späteren Publication mitgetheilt werden sollen. Die Elementaranalyse der freien Säure hat zu folgenden Werthen geführt:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_{11}	132	64.39	64.63	63.96	—	—
H_{11}	11	5.37	5.75	6.25	—	—
N	14	6.83	—	—	7.31	7.51
O_3	48	23.41	—	—	—	—
	205	100.00.				

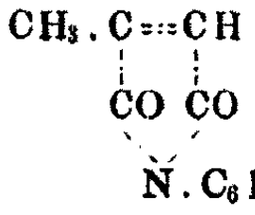
Pyranilpyroinsäureesoanhydrid, $C_{11}H_9NO_2$.

Die Pyranilpyroinsäure spaltet bei stärkerem Erhitzen wiederum 1 Molekül Wasser ab, indem ein unzersetzt destillirbares, inneres Anhydrid derselben, d. i. der schon von Schiller-Wechsler beobachtete, indifferente, bei 98° schmelzende Körper entsteht, aus welchem die Pyranilpyroinsäure bei dem Erwärmen mit Alkalilauge leicht zurückgebildet wird.

Das aus verdünntem Alkohol in gelblich-weissen Nadeln krystallisirende Pyranilpyroinsäureesoanhydrid löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Elementaranalyse desselben sind neuerdings die folgenden Zahlen gefunden worden, welche wir mit den von von Schiller-Wechsler ermittelten Werthen zusammenstellen.

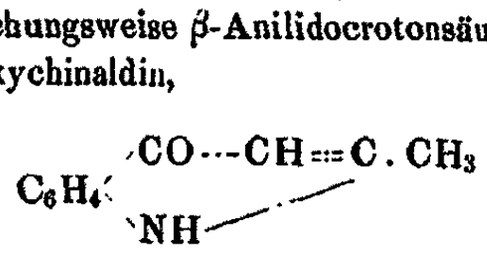
	Theorie		Versuch					
			Schiller-Wechsler			neuerdings erhaltene Resultate		
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{11}	132	70.59	70.14	70.08	—	70.49	70.36	—
H_9	9	4.81	5.81	5.35	—	5.70	5.21	—
N	14	7.49	—	—	8.23	—	—	7.67
O_2	32	17.11	—	—	—	—	—	—
	187	100.00.						

Die elementare Zusammensetzung der Pyranilpyroinsäure stimmt mit der einer Methylfumaranilsäure, $CH_3 . C_2H{<}^{CO_2H}_{CONHC_6H_5}$, und die des Pyranilpyroinsäureesoanhydrids mit der des Methylfumaranils,

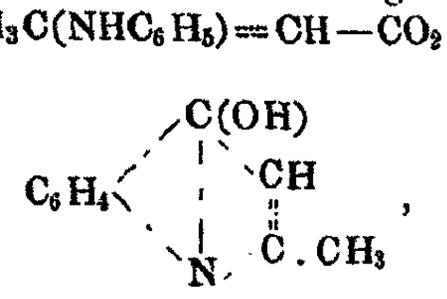


überein. Mit einer solchen Auffassung der beiden soeben beschriebenen Verbindungen würden die Monobasicität der Pyranilpyroinsäure, sowie das indifferente Verhalten ihres inneren Anhydrids im Einklang stehen, gegen diese Auffassung spricht aber der Umstand, dass die Bedingungen, unter denen die Pyranilpyroinsäure aus der Anilidobrenzweinsäure entsteht, eigentlich so weitgehende Atomumlagerungen ausschliessen, sowie, dass die Pyranilpyroinsäure leicht unter Abspaltung von Kohlensäure in eine stickstoffhaltige Verbindung von phenolartigen Eigenschaften übergeht.

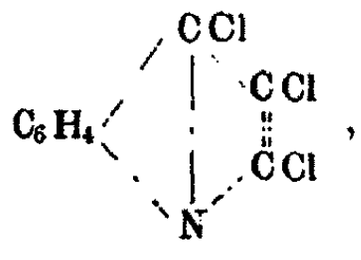
In der Anilidobrenzweinsäure steht der Anilinrest in der β-Beziehung zu einer Carboxylgruppe; mit dem Stickstoffatom desselben ist einerseits ein Phenylrest, andererseits eine offene Kette von drei Kohlenstoffatomen verbunden, deren ω-Kohlenstoffatom als Carboxylgruppe vorhanden ist. Im Laufe der letzten Jahre ist wiederholt beobachtet worden, dass organische Verbindungen, welche derartig angeordnete Atomgruppen enthalten, sich condensiren, indem das erwähnte Carboxyl in Wechselwirkung mit der Phenylgruppe tritt und ein stickstoffhaltiger, geschlossener Seitenring sich dem Benzolkern anlagert. So hat z. B. L. Knorr[1]) durch Condensation von Anilacetessigsäure beziehungsweise β-Anilidocrotonsäure, $CH_3C(NHC_6H_5){=}CH{-}CO_2H$, γ-Oxychinaldin,



oder

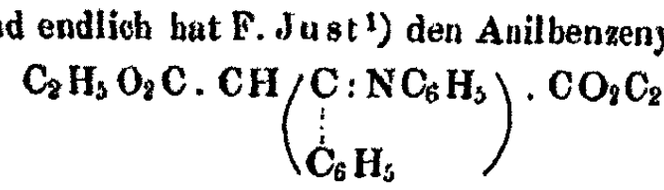


dargestellt, L. Rügheimer[2]) hat die Malonanilsäure, $H . C_6H_5 . N . CO . CH_2{-}CO_2H$, durch Phosphorpentachlorid zu Trichlorchinolin,

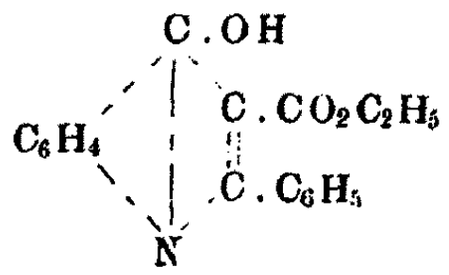


[1]) Diese Berichte XVI, 2593.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2975.

condensirt, und endlich hat F. Just[1]) den Anilbenzenylmalonsäureäther,

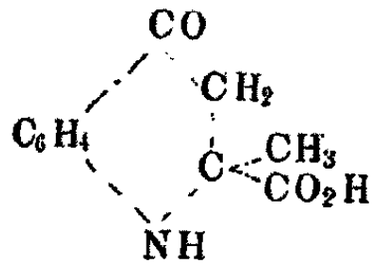


durch blosses Schmelzen unter Abspaltung von Alkohol in eine Verbindung übergeführt, welcher wahrscheinlich die Formel

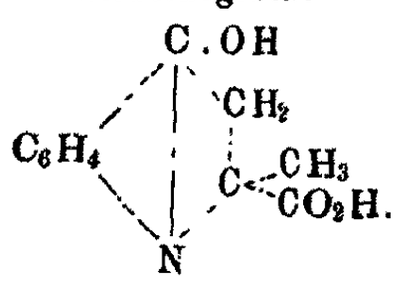


zukommt.

Wenn die Condensation der Anilidobrenzweinsäure im gleichen Sinne erfolgt, so ist die chemische Constitution der Pyranilpyroinsäure durch eine der beiden folgenden Formeln wiederzugeben:



oder



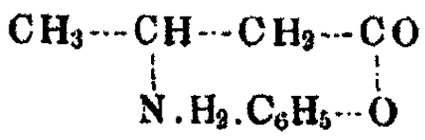
Die durch diese Formeln gekennzeichnete Auffassung der Pyranilpyroinsäure gestattet die bislang studirten Umsetzungen derselben ungezwungen zu deuten; für das Zutreffen dieser Auffassung kann auch der unter Abspaltung von Kohlensäure leicht erfolgende Uebergang der Pyranilpyroinsäure in eine stickstoffhaltige Verbindung von phenolartigen Eigenschaften geltend gemacht werden; andererseits aber ist es uns noch nicht gelungen, den endgültigen, experimentellen Nachweis zu erbringen, dass die obige Interpretation der Pyranilpyroinsäure die einzig zulässige ist.

Wir sind dadurch veranlasst worden, das Studium von Condensationen anderer β-Anilidosäuren in Angriff zu nehmen. Die dieser Klasse angehörigen organischen Verbindungen sind bis jetzt selten Gegenstand der Untersuchung gewesen. Abgesehen von der β-Anilidocrotonsäure Knorr's finden wir in der Literatur nur eine Notiz über die β-Anilidobuttersäure. L. Balbiano[2]) hat dieselbe durch Kochen von β-Butyranilbetaïn, welches sich nach dem genannten Forscher bei dem Erhitzen von β-Chlorbuttersäure mit Anilin bildet, mit Barytwasser erhalten.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2632.

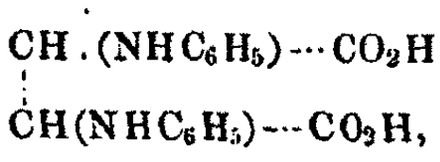
[2]) Diese Berichte XIII, 312.

Dem β-Butyranilbetaïn, einer Substanz von schwach basischem Charakter, schreibt L. Balbiano die durch die nachstehende Formel veranschaulichte Constitution zu:



Nach unserer Ansicht bedarf diese Auffassung der Controle durch weitere Versuche.

Eine Anilidosäure, von welcher besonders interessante Condensationsproducte erwartet werden dürfen, ist die Dianilidobernsteinsäure,



in welcher jede der beiden Anilinreste zu einer Carboxylgruppe in der β-Beziehung steht, und die sich bei der Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure bilden sollte. Wir haben versucht, diese Säure darzustellen.

Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure.

Wenn man Anilin mit einer wässerigen Lösung von Dibrombernsteinsäure kocht, so bilden sich je nach der Dauer des Erhitzens in wechselnden Mengen nebeneinander zwei krystallinische Verbindungen, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheiden und durch Umkrystallisiren von einander getrennt werden können. Wir bezeichnen dieselben zunächst als Substanz A und Substanz B.

Die in Wasser leichter lösliche Substanz A, welche deutlich ausgeprägte saure Eigenschaften besitzt, ist nach der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_3$ zusammengesetzt und unterscheidet sich von der erwarteten Dianilidobernsteinsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4$ durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 175°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{16}	192	68.09	68.03	—	pCt.
H_{14}	14	4.96	5.38	—	»
N_2	28	9.93	—	10.59	»
O_3	48	17.02	—	—	»
	282	100.00.			

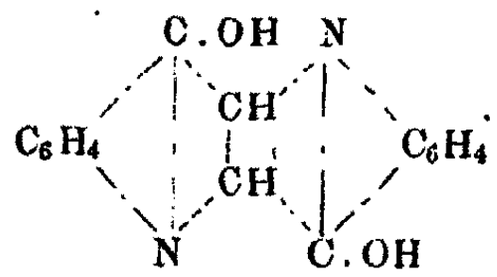
Der in Wasser schwerer löslichen Substanz B, welche bei 231° schmilzt und nur noch schwach saure Eigenschaften zeigt, kommt die

Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2$ zu; sie enthält mithin 2 Moleküle Wasser weniger als die hypothetische Dianilidobernsteinsäure.

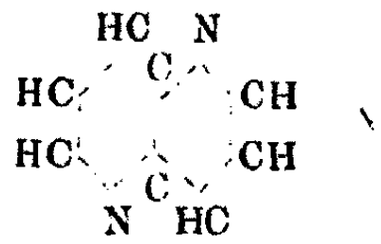
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{16}	192	72.73	72.81	—	pCt.
H_{12}	12	4.55	5.00	—	»
N_2	28	10.61	—	10.54	»
O_2	32	12.11	—	—	»
	264	100.00.			

Wir glauben mit der Annahme nicht fehl zu gehen, dass unter den angegebenen Bedingungen bei der Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure zunächst Dianilidobernsteinsäure entsteht. Wir halten es für bemerkenswerth, dass diese in Gegenwart von Wasser und bereits bei verhältnissmässig niederer Temperatur Wasser abspaltet und Producte anscheinend einer inneren Condensation liefert. Es würde vorzeitig sein, schon jetzt eingehend zu erörtern, in welcher Weise die beobachteten Condensationen voraussichtlich erfolgen. Nur auf eine Möglichkeit glauben wir schon heute kurz hinweisen zu sollen. Wenn bei der Bildung der Substanz B zweimal Wasser aus einer Carboxylgruppe und dem Phenylrest eines in der β-Beziehung zu ersterer stehenden Anilinrestes austräte, so würde die Constitution der Substanz B durch die Formel:



wiederzugeben sein. Die Möglichkeit zu einer Verbindung von der Formel



zu gelangen, welche zu dem Pyridin in derselben Beziehung wie das Naphtalin zu dem Benzol steht, wäre in einem solchen Falle ebenfalls näher gerückt.

Die mitgetheilten Beobachtungen sind auf einem in der Neuzeit vielfach bearbeiteten Gebiete gemacht worden; wir haben uns daher entschlossen, dieselben trotz ihrer Unvollständigkeit am Schlusse des

Wintersemesters zu registriren. Der eine von uns (Arnold Reissert) wird die im Vorstehenden skizzirten Versuche weiter verfolgen und auch die Einwirkung von Anilin auf die gebromten Fumarsäuren und Maleïnsäuren in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen. Das Studium der β-Anilidopropionsäure, der β-Anilidobuttersäure u. s. f. wird von anderer Seite im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen werden.

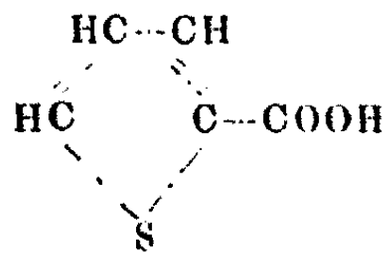
131. Victor Meyer: Weitere Studien zur Kenntniss der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die zur allseitigen Bebauung des Thiophengebietes in Angriff genommenen Arbeiten haben im abgelaufenen Semester durch die Mitwirkung zahlreicher jüngerer Fachgenossen eine mannigfache Förderung erfahren. Der Schilderung der erlangten Resultate, welche sich in den folgenden Abhandlungen findet, mögen einige Mittheilungen vorausgeschickt werden.

Unter den zahlreichen Derivaten des Thiophens, welche die letzten Jahre kennen gelehrt haben, hat keines mein Interesse in so hohem Maasse in Anspruch genommen als die α-Thiophensäure, deren Isomerieverhältniss zur β-Thiophensäure jetzt eingehend studirt worden ist und Erscheinungen kennen gelernt hat, wie sie nach der bisherigen Gestaltung der Theorie in keiner Weise zu erwarten gewesen sind, ja deren völlige Aufklärung wohl noch lange ein ungelöstes Problem bleiben wird. Es sei gestattet, das Ergebniss der Arbeiten, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Pendleton ausgeführt habe, kurz mitzutheilen:

Schon früher wurde gezeigt, dass die α- und β-Thiophensäuren, welche beide durch das Schema



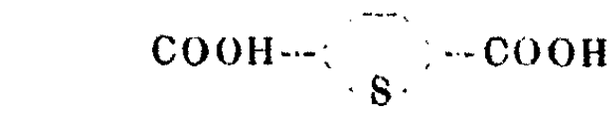
ausgedrückt werden, zwar in ihren Eigenschaften durchaus verschieden sind, dass aber alle Derivate der beiden Säuren sich als völlig identisch erwiesen haben. Dies ist jetzt durch das genaue

Studium einer grossen Anzahl von Abkömmlingen der beiden Säuren bestätigt. Die aus ihnen dargestellten Salze zeigen sämmtlich die gleichen Eigenschaften und die gleiche Löslichkeit in Wasser (während die beiden Säuren in ihrer Löslichkeit wie in den Schmelzpunkten ganz von einander verschieden sind). Die aus den Säuren dargestellten Amide, $C_4H_3S\cdots CONH_2$, sind nicht von einander zu unterscheiden; in Bezug auf Krystallisation, Löslichkeits-Verhältnisse und Schmelzpunkt fallen sie absolut mit einander zusammen; das Gleiche gilt von den durch Addition von Phenylcyanat an die Amide dargestellten Harnstoffen $C_4H_3S\cdots CO\cdots NH\cdots CO\cdots NHC_6H_5$, welche von Hrn. Dr. Gattermann dargestellt worden sind und sich durch ihre Schönheit und Krystallisirbarkeit besonders gut zur Vergleichung eignen. Alle diese Körper, aus α- oder β-Thiophensäure bereitet, zeigen, am selben Thermometer gleichzeitig erhitzt, scharf dieselben Schmelzpunkte. Von besonderer Wichtigkeit erschien es, auch die beiden Nitrile zu vergleichen, da ja aus dem nach der Merz'schen Methode erhaltenen Nitril allein bis jetzt die α-Thiophensäure hat erhalten werden können. Aber auch diese Nitrile erweisen sich als physikalisch identisch. Da sie flüssig und daher zur Vergleichung nicht geeignet sind, wurden sie nach der Methode von Tiemann in ihre Hydroxylaminadditionsproducte übergeführt, welche ebenfalls in Krystallform und Schmelzpunkt absolut zusammen fallen [1]).

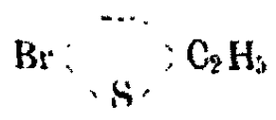
Aber alle diese, physikalisch durchaus identischen Substanzen besitzen doch einen wesentlichen Unterschied, welchen man freilich nur durch Spaltung derselben erkennen kann. Führt man sie nämlich durch Kochen mit Alkalilauge wieder in die zu Grunde liegenden Thiophensäuren über, so liefern die Derivate der α-Säure sämmtlich wieder α-, diejenigen der β-Thiophensäure aber β-Thiophensäure. Wie ich glaube, liegt hier eine Art von Isomerieerscheinungen vor, für welche es bisher an jeder Analogie fehlt. Kein Chemiker würde Anstand nehmen, die in sehr charakteristischer Weise krystallirenden Derivate der beiden Säuren, wenn er sich von der völligen Uebereinstimmung aller ihrer physikalischen Eigenschaften überzeugt hat, für identisch zu erklären; und dennoch steckt in ihnen eine latente Verschiedenheit, welche, an den Derivaten auf keine Weise bemerkbar, sofort hervortritt, wenn man diese in die ihnen zu Grunde liegenden Thiophensäuren verwandelt. Die ausführliche Schilderung der hier kurz skizzirten Untersuchung soll demnächst gegeben werden.

[1]) Dass auch die beiden Thiënone, $C_4H_3S\cdots CO\cdots C_4H_3S$, aus α- und β-Thiophensäure physikalisch und — nach der Untersuchung des Hrn. Professor Klein — auch krystallographisch identisch sind, wurde schon früher mitgetheilt.

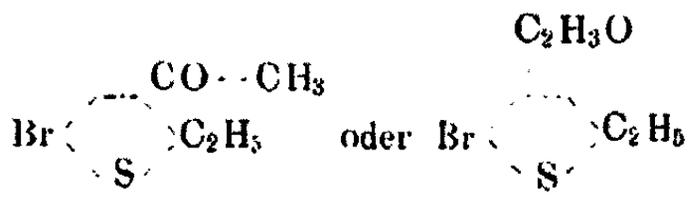
Bemerkenswerthe Erfahrungen sind ferner über die Substitution in der Thiophenreihe gesammelt worden. Bei den von den verschiedensten Seiten in Angriff genommenen Versuchen zur Darstellung von Dicarbonsäuren des Thiophens wurde immer nur die eine, schon lange bekannte β-β-Dicarbonsäure:



erhalten, für welche jetzt zahlreiche Bildungsweisen bekannt sind. Eine isomere Dicarbonsäure darzustellen gelang auch dann nicht, wenn bei den Synthesen der zweite, β-Platz zunächst durch eine andere Gruppe besetzt wurde. Die Neigung zur Bildung der β-β-Säure ist eine so grosse, dass jedes Mal die zum Zwecke der Platzversperrung eingeführte Gruppe hinausgeschoben wird, selbst bei Reactionen, bei welchen eine solche Verdrängung sonst nicht eintritt. Führt man z. B. in das β-β-Bromäthylthiophen:



die Acetylgruppe nach der Friedel-Crafts'schen Methode ein und oxydirt das erhaltene Keton, welches nach seiner Bildung ja nothwendig im Wesentlichen aus β-β-γ-Bromäthylacetylthiophen



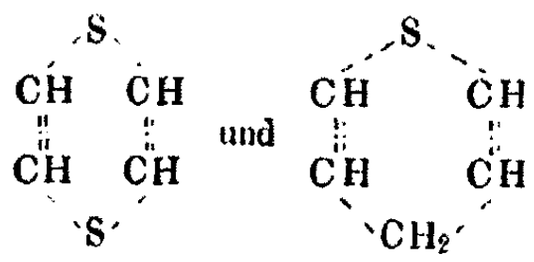
bestehen muss, so wäre die Bildung einer gebromten Dicarbonsäure zu erwarten, welche, entbromt, nothwendiger Weise eine von der β-β-Verbindung verschiedene Säure hätte liefern müssen. Aber auch hier gelangt man schliesslich zu bromfreier β-β-Dicarbonsäure, ein Resultat, welches sich dadurch erklärt, dass schon bei der Acetylirung ein grosser Theil des Broms durch Acetyl verdrängt wird, dass das erhaltene Keton also eine Mischung ist, und dass bei der Oxydation der bromhaltige Theil derselben fast ganz zerstört, der andere aber glatt in die bekannte Dicarbonsäure übergeführt wird. — Solche Biderivate des Thiophens, welche durch Sauerstoffzuführung — bei glattem Verlauf — nothwendig eine neue Dicarbonsäure hätten liefern müssen, werden durch Oxydation ganz zerstört, während ihre β-β-Isomeren leicht und glatt in β-β-Dicarbonsäure übergehen.

Von allgemeinerem Interesse ist ferner die Beobachtung, dass die halogenirten Sulfosäuren des Thiophens sehr charakteristische Anhydride bilden, welche von Hrn. Rosenberg dahin verallgemeinert worden ist, dass auch die entsprechenden Anhydride der

aromatischen Sulfosäuren — charakteristische, in Wasser ganz unlösliche Körper — dargestellt und untersucht worden sind.

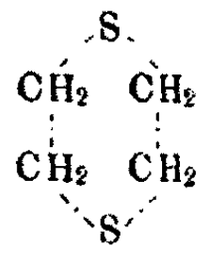
In Bezug auf weitere Untersuchungen, die die isomeren Thiotolencarbonsäuren, die höheren Homologen des Thiophens, sowie das Bittermandelöl und den Benzylalkohol der Thiophenreihe betreffen, verweise ich auf die folgenden Arbeiten der HHrn. Levy, v. Schweinitz und Biedermann, möchte aber kurz noch einiger Versuche gedenken, welche durch die folgenden Erwägungen veranlasst waren:

Nachdem erkannt war, dass eine Kette von CH-Gruppen, durch ein Schwefelatom geschlossen, zu einem dem Benzol äusserst ähnlichen Körper führt, wurde der Wunsch rege, zu prüfen. ob einerseits die Zahl dieser Kohlenwasserstoffgruppen gerade 4 sein müsse, und ob andrerseits statt des einen nicht auch zwei Schwefelatome die Ringschliessung bewirken können, ohne dass darum der benzolähnliche Charakter der gebildeten Körper verschwindet; mit einem Worte, man suchte Körper von den Formeln:



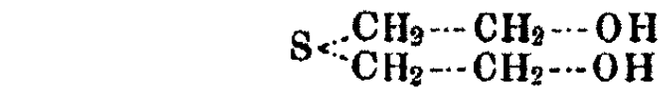
darzustellen, um sie auf ihre Eigenschaften und ihren chemischen Charakter zu prüfen. Die Untersuchungen haben das gewünschte Resultat zwar noch nicht geliefert, immerhin aber manches nennenswerthe Ergebniss gebracht.

Um einen Körper der ersten Formel zu gewinnen, schien das Diäthylendisulfid

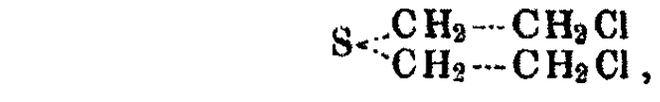


ein geeignetes Ausgangsmaterial. Der Körper, mit dem ich bei diesem Anlasse zuerst näher bekannt geworden bin, gehört zu den beständigsten und charakteristischesten Substanzen, und Hr. W. Mannsfeld hat auf meinen Wunsch eine ausführliche Untersuchung desselben in Angriff genommen. Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Verbindungen gewonnen, deren Molekül aus sogenannten geschlossenen Ketten mit recht grosser Atomzahl besteht, aber der Versuch, dem Diäthylendisulfid 4 Atome Wasserstoff zu entziehen und es so in den gesuchten Körper zu verwandeln, ist bisher nicht geglückt. Die Versuche werden übrigens fortgesetzt.

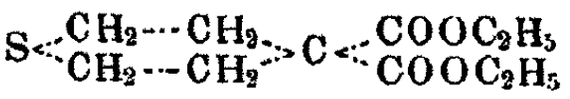
Um zu dem zweiten, aus 5 Kohlenstoff- und einem Schwefelatom gebildeten Ring zu gelangen, habe ich, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. A. Kaiser, den folgenden Weg eingeschlagen: Ausgehend vom Aethylenchlorhydrin bereiteten wir uns die Verbindung:



und behandelten diese mit dreifachem Chlorphosphor. So gewannen wir ein bei niederer Temperatur zu schönen Krystallen erstarrendes Oel von der Formel:



welches mittelst Natriummalonsäureester, nach der von Perkin jun. für die Gewinnung der Polymethylenverbindungen angegebenen Methode, in Reaction gebracht wurde. Wir erwarteten so den Körper:



zu erhalten. Die Reaction tritt leicht ein und liefert in reichlicher Menge eine Substanz, welche leider, da sie unter keinen Umständen zur Krystallisation zu bringen war, bisher noch nicht rein erhalten worden ist. Wir sind indessen mit der näheren Untersuchung des Körpers beschäftigt und hoffen, der Schwierigkeit, welche seine Beschaffenheit uns entgegensetzt, mit der Zeit noch Herr zu werden.

Das eigenthümliche Verhalten der Ketone der Thiophenreihe gegen Schwefelsäure gab Veranlassung, auch die aromatischen Ketone in ähnlicher Richtung zu untersuchen und soll auch über die hierbei erhaltenen Resultate eingehend berichtet werden; hier will ich nur erwähnen, dass die Ketone der Thiophenreihe, welche Fettsäureradicale enthalten, durch Schwefelsäure in doppelter Weise Spaltung erleiden; sie zerfallen einerseits in Fettsäuren und Sulfosäuren der Thiophene, andererseits werden sie in ketonartige Säuren umgewandelt, die sich als Hydrazide nachweisen lassen. Ueber diese Versuche wird von den HHrn. Krekeler und Schleicher (vergl. deren Abhandlungen in diesem Hefte) und später von Hrn. Muhlert berichtet werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

132. F. Muhlert: Ueber Diäthylthiophen.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Untersuchungen über das Dimethylthiophen waren bisher vorwiegend mit dem im Theer enthaltenen und daraus in der Fabrik isolirten Thioxen ausgeführt, da die künstliche Darstellung zur Gewinnung grösserer Mengen weniger geeignet ist. Da nun behufs weiterer Studien über zweifach substituirte Thiophene grössere Mengen von Thioxen erforderlich gewesen wären, solche aber neuerdings in der Fabrik, welche das Material zu den früheren Arbeiten geliefert hatte[1]), leider nicht mehr dargestellt werden konnten, so schien es angezeigt, auf künstlichem Wege zu einem zweifach substituirten Homologen des Thiophens zu gelangen. Da die Aethylirung nach der Fittig'schen Methode bekanntlich ungleich leichter gelingt, als die Einführung von Methyl, so schritt ich zur Darstellung eines Diäthylthiophens.

Um zu demselben zu gelangen, stellte ich mir zunächst Monoäthylthiophen auf dem bekannten Wege aus Jodthiophen vermittelst der Fittig'schen Synthese dar. In das Aethylthiophen wurde wiederum 1 Atom Jod eingeführt, und das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Jodäthylthiophen der Einwirkung von Jodäthyl und Natrium ausgesetzt.

Es wurde nach der Vorschrift von Fittig und König die zur Entjodung von 20 g Jodäthylthiophen und ebensoviel Jodäthyl nöthige Menge von 6 g Natrium in feine Scheiben zerschnitten, in wasserfreien Aether eingetragen, dann das Gemisch der Jodide zugegeben und das Ganze unter Eiskühlung stehen lassen.

Die Reaction verlief in äusserst gewaltsamer Weise, der gesammte Aether destillirte von selbst ab, und anstatt des erwarteten Körpers war fast nur Monoäthylthiophen zurückgebildet.

Der Versuch wurde deshalb so wiederholt, dass die Mischung in ein sehr grosses, ganz mit einer guten Kältemischung gefülltes Gefäss gestellt wurde. Die Reaction verlief jetzt langsamer und es entstand der gesuchte Körper, aber eine auch nur annähernd so gute Ausbeute, wie sie bei der Bereitung des Monäthylthiophens mit Leichtigkeit erreicht wird, war nicht zu erzielen. Ganz ähnliche Erfahrungen hat bekanntlich schon Fittig bei der Darstellung des Diäthylbenzols gemacht.

---

[1]) Den Herren Dr. Weyl und Dr. K. E. Schulze in Mannheim sei an dieser Stelle für die Liberalität, mit welcher sie seiner Zeit grosse Mengen von Thiotolen und Thioxen für mich herstellten, nochmals gedankt.

V. Meyer.

Nach beendeter Reaction, erkennbar an dem Schwarzwerden und Untersinken der Natriumscheiben und dem Abdestilliren von viel Aether, wurde zunächst auf dem Wasserbade der Aether ganz abdestillirt und dann über der freien, russenden Flamme alles Flüchtige übergetrieben.

Die Fractionirung des so erhaltenen Rohproductes ergab, dass ein grosser Theil, etwa die Hälfte, Monoäthylthiophen zurückgebildet war.

Es gingen über:

100°—140°: 2.0 g 140°—150°: 3.6 g 150°—160°: 1.0 g 160°—170°: 1.0 g 170°—180°: 3.0 g	}	uncorr.

Da das Diäthylbenzol bei 179° siedet, war anzunehmen, dass das entsprechende Diäthylthiophen in der letzten Fraction enthalten sei. Nach wiederholter fractionirter Destillation wurde der Siedepunkt constant bei 181° (corr.) gefunden.

Die Analyse bestätigte, dass Diäthylthiophen vorlag.

0.0791 g Substanz gaben 0.1307 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0179 g Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
S	22.86	22.68 pCt.

Von dem gereinigten Diäthylthiophen wurde zunächst eine

Specifische Gewichtsbestimmung

ausgeführt.

Gewicht des Wassers im Pyknometer = 0.4119 g bei 14° C.
Gewicht des Diäthylthiophens im Pyknometer = 0.3964 g bei 14° C.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht bei 14° C. = 0.962, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Brom- und Nitroderivate.

Ich versuchte von dem Diäthylthiophen zunächst Brom- und Nitroderivate darzustellen. Da die Einwirkungsproducte jedoch nicht krystallinisch waren, gelang es mir nicht, bei den geringen, zu Gebote stehenden Mengen des neuen Körpers dieselben in reinem Zustande zu erhalten.

Bromwasser wirkt energisch auf das Diäthylthiophen ein. Das resultirende Oel wurde mit alkoholischem Kali behandelt. Das gereinigte Product blieb ölig und erwies sich als ein Gemenge von Mono- und Dibromdiäthylthiophen.

Gegen Salpetersäure verhält sich das Diäthylthiophen wie seine Homologen.

Die Nitrirung, nach der Methode von V. Meyer und Stadler ausgeführt, lieferte ein stickstoffhaltiges Oel, das sehr schön die den Nitrokörpern der Thiophenreihe eigene Farbenreaction zeigte. Beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit einer Spur Natronlauge wurde eine prachtvoll intensiv blaue Flüssigkeit erhalten, die durch etwas mehr Natron roth, durch einen grösseren Ueberschuss von Natron entfärbt wurde.

Acetodiäthylthiënon.

Es wurde 1 g Diäthylthiophen, vermischt mit 0.6 g Acetylchlorid und 5 g Petroleumäther (nach einer von Hrn. Bradley im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode), langsam zutropfen gelassen zu 30 g Petroleumäther, in welchem 2 g Aluminiumchlorid suspendirt waren. Die Reaction trat schon in der Kälte ein und wurde auf dem Wasserbade zur Vollendung gebracht. Dann wurde der Petroleumäther abgegossen und das zähflüssige Einwirkungsproduct unter Kühlung langsam mit Wasser zersetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt.

Dasselbe ist unzersetzt destillirbar; der Siedepunkt liegt gegen 250°. Die Analyse bestätigte, dass Acetodiäthylthiënon

$$C_4 H S \begin{cases} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ CO - CH_3 \end{cases}$$

vorlag.

0.0865 g Substanz gaben 0.1072 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0140 g Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
S	17.58	17.34 pCt.

Diäthylthiënylacetoxim.

Acetodiäthylthiënon wurde in wenig Alkohol gelöst mit der gleichen Gewichtsmenge von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd einige Zeit am Rückflusskühler gekocht.

Beim Ausfällen mit Wasser und Ausziehen mit Aether hinterbleibt nach Vertreibung des letzteren ein gelbliches Oel, welches in hoher Temperatur ziemlich unzersetzt destillirbar ist. Dasselbe erwies sich als das Acetoxim:

$$C_4 H S \begin{cases} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ C(NOH) - CH_3. \end{cases}$$

0.0588 g Substanz gaben 3.6 ccm feuchten Stickstoff bei einem Druck von 745 mm und einer Temperatur von 12°.

	Berechnet	Gefunden
N	7.12	7.10 pCt.

Eine weitere Untersuchung des Diäthylthiophens unterblieb vorläufig wegen Mangel an Material. Grössere Mengen des Körpers sind nach der beschriebenen Methode jedenfalls nicht leicht zu beschaffen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

133. Alfred Biedermann: Ueber Thiophenaldehyd und die dem Benzylalkohol entsprechende Verbindung der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

A. Peter fand, dass die von ihm entdeckte Thienylglyoxylsäure, $C_4H_3S - CO - COOH$, bei der trockenen Destillation, neben verschiedenen anderen Producten auch ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel liefert, welches er zwar nicht rein erhielt, das er aber durch Condensation desselben mit Dimethylanilin und Oxydation der entstandenen Leucobase zu einem grünen Farbstoff (Malachitgrün der Thiophenreihe) als Thiophenaldehyd agnoscirte.

Da A. Peter seine Arbeit nicht weiter fortsetzte, so habe ich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer, die Untersuchung des Thiophenaldehyds und einiger Abkömmlinge desselben übernommen. — Da zur Darstellung des Aldehyds grosse Mengen von Thienylglyoxylsäure und für deren Gewinnung wieder entsprechende von Acetothiënon erforderlich waren, so wurden zunächst gute Methoden zur Darstellung dieser beiden Körper ausgearbeitet.

Darstellung des Acetothienons, $C_4H_3S.COCH_3$.

Nach der Vorschrift von Peter zur Herstellung des Acetothienons erhält man 55—60 pCt. von der angewandten Thiophenmenge, während die Theorie 150 pCt. Methylthienylketon ergiebt. Nach folgender Vorschrift gelingt es aber ganz leicht, die Ausbeute an Acetothienon bis auf 124 pCt. des angewandten Thiophens (90.6 pCt. der theoretisch berechneten Menge) zu bringen:

In eine Lösung von 50 g Thiophen in 500 g Petroläther, der 55 g Acetylchlorid zugesetzt worden sind, werden unter tüchtigem Um-

schütteln 160 g Aluminiumchlorid innerhalb ½—1 Stunde eingetragen. Unter lebhafter Salzsäureentwickelung scheidet sich am Boden des Gefässes die Doppelverbindung von Acetothienon und Aluminiumchlorid ab. Man erwärmt nun den Kolbeninhalt bis fast keine Salzsäure mehr entweicht, giesst den Petroläther von der Reactionsmasse ab und acetylirt denselben nochmals wie vorhin unter Zusatz von 5 g Acetylchlorid und 50 g Aluminiumchlorid. Die festen Reactionsproducte werden mit kaltem Wasser, besser mit Eis, zersetzt, und das Acetothienon daraus mit Wasserdampf übergetrieben. Die wässerige Schicht des Destillats, welche ziemlich viel Keton gelöst enthält, wird mit Aether ausgeschüttelt, zur obigen Schicht hinzugefügt, beides zusammen durch Calciumchlorid getrocknet und fractionirt. Man erhält so sofort reines, bei 213° siedendes Acetothienon.

Thienylglyoxylsäure.

12 g Acetothienon werden mit einer Lösung von 50 g Kaliumpermanganat und 12 g Natron in 4 L Wasser in der Kälte so lange geschüttelt, bis die anfangs rothe, dann grüne Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist, ca. 1 Stunde. — Die alkalische Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Mangandioxyd abfiltirt. Nach dem Ansäuern derselben wird die Säure daraus durch Extraction mit Aether gewonnen. Man erhielt so eine durch unangegriffenes Acetothienon verunreinigte Säure, welche zur Reinigung durch Natron gesättigt und alkalisch mit Aether ausgeschüttelt wurde. Acetothienon geht in den Aether, und es bleibt eine klare wässrige Lösung, aus der die Thienylglyoxylsäure durch Säuren als ein allmählich erstarrendes Oel abgeschieden wird.

Thiophenaldehyd, C_4H_3SCOH.

Behufs Darstellung des Thiophenaldehyds aus Thienylglyoxylsäure, wurde dieselbe in Portionen von 5 g der trockenen Destillation unterworfen. Um eine mögliche Oxydation des sich bildenden Aldehyds zu verhüten, wird in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeit. — Unter theilweiser Verkohlung ging die Destillation von statten und es resultirte ein halb krystallinisches, halb öliges Destillat. Dasselbe wird zur Entfernung der gebildeten β-Thiophensäure und der unzersetzt übergegangenen Thienylglyoxylsäure mit wässriger Sodalösung behandelt. Die Säuren gehen in Lösung und es hinterbleibt ein bewegliches, bräunliches Oel. Das Oel wird mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, die ätherische Lösung vermittelst Calciumchlorid getrocknet, der Aether verjagt und das Oel fractionirt. Bei 198° destillirte eine hellgelbe Flüssigkeit über, deren Analyse gut für Thiophenaldehyd stimmt.

0.1434g Substanz gaben 0.2991g $BaSO_4$ oder 0.04107g Schwefel.

Ber. für C_4H_3S-COH		Gefunden
S	28.57	28.64 pCt.

Der auf diese Weise gewonnene Thiophenaldehyd stellt ein blassgelb gefärbtes Oel von angenehmem, sehr an Bittermandelöl erinnernden Geruche dar. Siedepunkt 198° (corr.).

An der Luft oxydirt sich Thiophenaldehyd allmählich zu einer Säure vom Schmelzpunkt 126.5°, zur β-Thiophensäure. Dieser Aldehyd ist demnach der β-Thiophenaldehyd, was ja auch durch seine Darstellung aus der β-Thienylglyoxylsäure bedingt wird.

Thiophenaldehyd zeigt sehr schön die gebräuchlichen Aldehydreactionen; so wird eine farblose Lösung von Fuchsinschwefeligersäure durch Zusatz eines Tropfens der alkoholischen Lösung des Aldehyds prachtvoll violettroth gefärbt, ebenso geht eine farblose Lösung von Diazobenzolsulfosäure in Natriumhydroxyd durch Thiophenaldehyd und Natriumamalgam in schönes Violettroth über. Diese Reactionen sind von den entsprechenden des Bittermandelöls nicht zu unterscheiden.

Da die Ausbeute an Aldehyd aus der Thienylglyoxylsäure weniger als die Hälfte der theoretischen beträgt, so wurde versucht, aus der Mandelsäure des Thiophens, $C_4H_3S.CHOH.COOH$, zu dem gesuchten Aldehyd zu kommen. Wie ein Vorversuch, der zu diesem Zwecke in der Benzolreihe angestellt war, zeigte, zerfällt die gewöhnliche Mandelsäure, $C_6H_5.CHOH.COOH$, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° im zugeschmolzenen Rohre, fast quantitativ zu Benzaldehyd und Ameisensäure,

$$C_6H_5CHOHCOOH = C_6H_5COH + HCOOH.$$

Wird Thiophenmandelsäure der gleichen Behandlung unterworfen, so erhält man nur wenig des Thiophenaldehyds, die Hauptmasse der Säure verharzt, so dass dieser Weg zur Herstellung des Thiophenaldehyds wieder verlassen werden musste.

Phenylhydrazid Thiophenaldehyd, $C_4H_3SCH=N_2HC_6H_5$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Thiophenaldehyd (1 Mol.) mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (1 Mol.) und essigsaurem Natrium, so scheidet sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher mit Wasser, zur Entfernung des überschüssigen salzsauren Phenylhydrazins, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 119° (uncorr.) zeigt. Das Hydrazid bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe Nadeln. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet es sich wieder in Thiophenaldehyd und Phenylhydrazin.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1603 g Substanz gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 753 mm.

Berechnet für $C_4H_3SCH=N_2H-C_6H_5$		Gefunden
N	13.86	13.91 pCt.

Thiënylalkohol.

Nach der Vorschrift, die R. Meyer zur Herstellung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd angegeben, gelingt es auch den Thiënylalkohol aus dem Thiophenaldehyd in fast theoretischer Menge zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g Thiophenaldehyd mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kali (2.7 Kali und 1.8 g Wasser) bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt. Nach 12 Stunden wurde die durch ausgeschiedenes thiophensaures Kalium vollständig erstarrte Reactionsmasse in Wasser gelöst und der Alkohol daraus mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, durch geschmolzenes Kali getrocknet, hinterliess nach der Verjagung des Aethers ein wasserhelles Oel, welches den Siedepunkt 207° zeigte.

Die Analyse des Alkohols gab folgendes Resultat:

0.1246 g Substanz gaben 0.2558 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_4H_3SCH_2OH$		Gefunden
S	28.08	28.19 pCt.

Der Thiënylalkohol stellt eine Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruche, ähnlich demjenigen des Benzylalkohols, dar. Siedepunkt 207° (corr.).

Mit Acetylchlorid zusammengebracht tritt schon in der Kälte unter Salzsäureentwickelung und Erwärmung Reaction ein. Es bildet sich hierbei ein fruchtartig riechendes Oel, wahrscheinlich der Essigsäureester $C_4H_3SCH_2OC_2H_3O$.

Thiënylchorid, $C_4H_3S-CH_2Cl$.

Leitet man durch Thiënylalkohol Salzsäuregas und überlässt die Absorption längere Zeit sich selbst, so wird die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und man erhält das dem Benzylchlorid entsprechende Thiënylchlorid

$$C_4H_3S-CH_2OH + HCl = H_2O + C_4H_3S-CH_2Cl,$$

eine bei 175° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit, welche die Augen angreift und auch im Geruch ganz an Benzylchlorid erinnert.

Die Analyse dieses Körpers gab:
0.2106 g Substanz gaben 0.3764 g $BaSO_4$ und 0.2214 g Chlorsilber.

Ber. für $C_4H_3SCH_2Cl$		Gefunden
S	24.14	24.40 pCt.
Cl	26.79	26.63 »

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

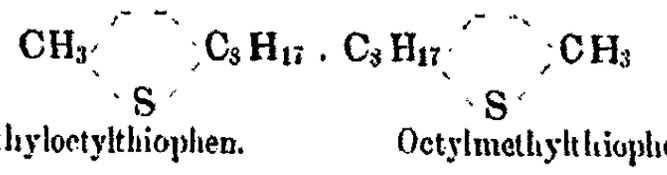
Göttingen, Universitätslaboratorium.

134. E. A. von Schweinitz: Ueber das Octylbenzol.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

In Bezug auf die Frage über die Structur des Thiophens, war es von Interesse zu prüfen, ob zwei Verbindungen, die durch Einführung zweier verschiedener Substituenten in umgekehrter Reihenfolge entstehen, z. B. Methyloctylthiophen und Octylmethylthiophen, dieselben Eigenschaften zeigen würden.

Zuerst war es zur Prüfung dieser Frage nöthig das Octylthiophen herzustellen, was sich durch die Fittig'sche Synthese nach der Beschreibung von V. Meyer und H. Kreis[1]) über die Darstellung der Homologen des Thiophens, leicht ausführen liess. — Die Ueberführung desselben in das Monojodoctylthiophen und dann in das Octylmethylthiophen, sollte die eine Verbindung liefern und die Einführung der Octylgruppe in das Thiotolen die andere. — Nach den vorliegenden Versuchen, über die Stellung des Jods im Thiophenkern, sollten die beiden substituirenden Gruppen in der β-Stellung sein. Die Verbindungen können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Methyloctylthiophen. Octylmethylthiophen.

Die Frage, ob beide Verbindungen identisch sind, sollte dann durch genaue Vergleichung derselben entschieden werden.

Bei diesem Anlasse bemerkte ich, dass die, dem Octylthiophen entsprechende Verbindung in der Benzolreihe noch nicht bekannt war, wenn es schon Isomere und Verwandte derselben giebt. — H. Goldschmidt (diese Berichte XV, 1067) beschreibt ein Dibu-

[1]) Diese Berichte XVII, 1558.

tylbenzol, durch Einwirkung von Butylalkohol in Gegenwart von Chlorzink auf Benzol erhalten und Beran (diese Berichte XVIII, 131) gewann durch Einwirkung von Octylalkohol auf Anilin das Amidoderivat des Octylbenzols. Ich habe gefunden, dass sich das Octylbenzol selbst mit ausserordentlicher Leichtigkeit erhalten lässt, wie denn überhaupt, nach der Beschreibung von V. Meyer, die Fittig'sche Synthese bei Körpern mit normalen Seitenketten um so besser gelingt je grösser diese letztere ist.[1])

Es schien mir, bevor ich zur Darstellung des Octylthiophens schritt, zweckmässig, zuerst das Octylbenzol kennen zu lernen.

Darstellung des Octylbenzols.

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von Fittig (Ann. Chem. Pharm. 144, 278), und zwar kamen zur Anwendung 24 g Brombenzol, 31 g Normalbromoctyl, 11 g Natrium und das doppelte Volum wasserfreien Aethers.

Das Bromoctyl wurde mittelst Brom und Phosphor aus dem normalen Octylalkohol nach der Vorschrift von Zincke (Ann. Chem. Pharm. 152, 5) hergestellt.

Die Reaction trat bald ein. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt und das Reactionsproduct mit russender Flamme übergetrieben. Das so erhaltene Product gab nach dem Fractioniren ein farbloses Oel von süssem Geschmack und Geruch und dem Siedepunkt 261—263° (uncorr.). Dasselbe erstarrt nicht bei 0° C. Ueber 266° destillirte ein gelbes Oel, das mit Zincke's[2]) Beschreibung des Dioctyls übereinstimmte, und wenig eines Oeles, das bei 315° siedet.

Die Ausbeute an Octylbenzol betrug 15 g.

0.1440 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4653 g Kohlensäure, entsprechend 0.1269 g Kohlenstoff und 0.1579 g Wasser entsprechend 0.01754 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_8H_{17}C_6H_5$	Gefunden
C	88.04	88.12 pCt.
H	11.96	12.18 »

[1]) Mit grosser Leichtigkeit lässt sich, nach Versuchen des Herrn Breithaupt, das Dicetyl aus Jodcetyl und Natrium gewinnen. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 71° C. und siedet höher als Schwefel (448°), aber niedriger als Phosphorpentasulfid (518°). Vgl. auch Sorabji, Journal of the Chemical Society, Jan. 1885, pag. 37, sowie Lebedew, Chem. Ztg. 1885, p. 62.
V. Meyer.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 152, 16.

Specifische Gewichtsbestimmung.

Pyknometer	0.8187 g
» + Octylbenzol . . .	1.5110 g
» + Wasser	1.6340 g

Specifisches Gewicht = 0.849 bezogen auf Wasser bei 15°C. Um die Benzolgruppe in diesem Körper nachzuweisen, habe ich 1 g Octylbenzol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure im Kolben am Rückflusskühler mehrere Tage gekocht. Der Kohlenwasserstoff wird äusserst schwierig angegriffen. Das Reactionsproduct, mit Aether ausgezogen, lieferte eine Säure, die nach mehrmaligem Sublimiren den Schmelzpunkt der Benzoësäure (120°) zeigte. Sie trat aber nur in kleiner Menge auf.

Darstellung des Octylmonobrombenzols.

2 g Octylbenzol wurden mit der berechneten Menge starken Bromwassers geschüttelt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung wurde dann mit alkoholischem Kali gewaschen und in Wasser gegossen. Dabei schied sich ein schweres Liquidum ab, das durch Fractioniren ein hellgelbes Oel lieferte, welches zwischen 285° bis 290° siedete. Dasselbe ist in Aether leicht löslich und erstarrt nicht bei 0° C.

Brombestimmung:

0.1584 g Substanz gaben 0.1098 g Bromsilber, 0.046719 g Brom entsprechend.

Ber. für $C_8H_{17}C_6H_4Br$		Gefunden
Br	29.70	29.43 pCt.

Darstellung der Octylbenzolsulfosäure.

2 g Octylbenzol wurden mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt und das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Durch Behandeln mit Bleicarbonat wurde das Bleisalz der Säure hergestellt und daraus nach Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats die freie Säure als eine dicke, syrupähnliche Flüssigkeit mit stark sauren Eigenschaften erhalten. Um die Säure zu charakterisiren, stellte ich die folgenden Salze dar.

Octylbenzolsulfosaures Blei.

Das Salz wurde durch Behandeln der wässerigen Lösung der Säure mit reinem kohlensauren Blei erhalten und krystallisirte in kleinen mikroskopischen Nadeln, die in Wasser leicht löslich waren.

Wasserbestimmung:

0.1715 g Salz gaben bei 130° 0.0121 g Wasser.

Bleibestimmung:

0.1715 g Salz gaben 0.0640 g Bleisulfat, 0.04373 g Blei entsprechend.

	Berechnet für $(C_8H_{17}C_6H_4SO_3)_2Pb + 3H_2O$	Gefunden
Pb	25.78	25.50 pCt.
H_2O	7.25	7.08 »

Octylbenzolsulfosaures Baryum.

Das Salz wurde in derselben Weise wie das Bleisalz hergestellt. Unter dem Mikroskop zeigte es Blättchen, die in Wasser leicht löslich waren.

Wasserbestimmung:

0.0987 g Salz gaben bei 130° 0.0023 g Wasser.

Baryumbestimmung:

0.0987 g Salz gaben 0.0337 g Baryumsulfat, 0.01983 g Baryum entsprechend.

	Berechnet für $(C_8H_{17}C_6H_4SO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	19.78	20.09 pCt.
H_2O	2.59	2.33 »

Octylbenzolsulfosaures Silber.

Das Salz wurde aus frisch gefälltem Silberoxyd und der wässerigen Lösung der Säure hergestelit. Unter dem Mikroskop zeigte es Blättchen, die in Wasser leicht löslich waren.

Wasserbestimmung:

0.1009 g Salz gaben bei 130° 0.0046 g Wasser.

Silberbestimmung:

0.1009 g Salz gaben 0.0363 g Chlorsilber, 0.02736 g Silber entsprechend.

	Berechnet für $C_8H_{17}C_6H_4SO_3Ag + H_2O$	Gefunden
Ag	27.41	27.11 pCt.
H_2O	4.61	4.59 »

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

135. E. A. von Schweinitz: Ueber Octylderivate des Thiophens.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Darstellung des Octylthiophens.

Die Darstellung geschah in derselben Weise wie beim Octylbenzol angegeben, und zwar kamen auf 50 g Jodthiophen 58 g Bromoctyl und 22 g Natrium, sowie das doppelte Volumen Aether in Anwendung. Nachdem die Reaction beendigt war, wurde der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, und das Reactionsproduct mit russender Flamme destillirt. Nach dem Fractioniren des so erhaltenen Products, bekam ich ein Oel, das bei 259—263° siedet, und welches denselben Geruch und Geschmack wie das Octylbenzol besass. — Die Analyse zeigte nur 12 pCt. Schwefel, während sich 16.32 pCt. berechnen. Offenbar enthielt das Oel Dioctyl, und es ist schwer, es von diesem zu trennen. Doch nach mehrmaligem Fractioniren einer anderen Portion des rohen Products bekam ich ein Oel, welches bei 257—259° siedet, und dessen Analyse zeigte, dass reines Octylthiophen vorlag. Das Oel ist in Aether leicht löslich, und gab mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure die Laubenheimer'sche Reaction.

0.1363 g Substanz gaben 0.1583 g $BaSO_4$, 0.02174 g S entsprechend.

Ber. für $C_8H_{17}C_4H_3S$		Gefunden
S	16.32	15.95 pCt.

Specifische Gewichtsbestimmung.

Gewicht der Substanz im Pyknometer . . .	0.0820
» des Wassers » » . . .	0.1010.

Specifisches Gewicht bezogen auf Wasser bei 20.5° C = 0.8118.

Darstellung des Octylmonobromthiophens.

Die Darstellung geschah durch Schütteln von Octylthiophen mit Bromwasser (1 Mol.), Waschen des Products mit alkoholischem Kali und Wasser, und Fractioniren. — So bekam ich ein Oel, welches bei 285—290° siedet. Es ist in Aether leicht löslich, in Wasser aber unlöslich und erstarrt bei 5° zu Blättchen.

0.0935 g Substanz gaben 0.06411 g Ag Br, 0.0272 g Brom entsprechend.

Ber. für $C_4H_2S<^{C_8H_{17}}_{Br}$		Gefunden
Br	29.09	29.19 pCt.

Darstellung des Octylmonojodthiophens.

Sie geschieht nach der allgemeinen Methode mittelst Jod und Quecksilberoxyd und zwar kamen zur Anwendung 10 g Octylthiophen mit dem gleichen Volum Ligroin verdünnt (90 pCt.), 10 g Jod und 11 g HgO. Die Reaction trat in der Kälte sehr langsam ein, und wurde daher durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. — Nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Quecksilberjodid wurde das unreine Product zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt. Der Rückstand im Kolben wurde dann mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt und getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück. Es ist in Aether leicht löslich und erstarrt bei 0°, ist jedoch nicht ohne Zersetzung destillirbar. Nebenbei werden sehr wenig gelbe Krystalle, die wohl eine Dijodverbindung sind, gebildet. Bei der Darstellung von Jodthiophen wird stets eine reichliche Menge von Dijodthiophen als Nebenproduct erhalten; dass die analoge Verbindung hier nur in Spuren auftritt, spricht für die schwerere Substituirbarkeit der Wasserstoffatome in der γ-Stellung des Thiophens.

0.1617 g Substanz gaben 0.1184 g AgJ, 0.06351 g J entsprechend, 0.1120 g $BaSO_4$, 0.01538 g S entsprechend.

Ber. für $C_4H_2S\langle^{C_8H_{17}}_{J}$		Gefunden
J	39.44	39.27 pCt.
S	9.94	9.54 »

Specifische Gewichtsbestimmung.

Gewicht des Jodthiophens im Pyknometer . . . 0.1380
» » Wassers » » . . . 0.1094.

Spec. Gewicht bezogen auf Wasser bei 20° = 1.2614.

Ein Versuch, eine Octylthiophensulfosäure durch Behandeln des Octylthiophens mit Pyroschwefelsäure herzustellen, ist nicht gelungen. Die Reaction trat unter Schwärzung ein, und das Gemisch lieferte nach dem Behandeln in der gewöhnlichen Weise eine Säure, deren Baryumsalz mit dem von Jaekel (Berichte XIX, 184) beschriebenen β-thiophendisulfosaurem Baryum identisch war. Der Schmelzpunkt des Amids dieser Säure lag bei 211.5° C. Es scheint daher, dass ein grosser Ueberschuss Pyroschwefelsäure so einwirkt, dass die Octylgruppe durch die Sulfogruppe ersetzt wird.

Darstellung des Octylacetothiënons.

Gemäss der Vorschrift von Peter (Berichte XVII, 2643), kamen zur Anwendung 10 g Octylthiophen mit dem zehnfachen Volumen Ligroin verdünnt, 5 g Acetylchlorid und eine genügende Menge Alu-

miniumchlorid. Nach der Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf und Fractioniren bekam ich ein obstartig riechendes Oel vom Siedepunkt 350—355°.

0.1768 g Substanz gaben 0.1680 g $BaSO_4$, 0.0230 g S entsprechend.

Ber. für $C_4H_2S<^{CO\cdots CH_3}_{C_8H_{17}}$		Gefunden
S	13.44	13.04 pCt.

Eine alkoholische Lösung des Ketons mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge behandelt, lieferte ein Oel, das in der Kälte zu weissen Krystallen erstarrte.

Durch Oxydation des Ketons hoffte ich eine Octylthiophenmonocarbonsäure zu bekommen, erhielt aber zu meiner Ueberraschung eine Octylthiophendicarbonsäure. Dies auffällige Resultat ist in folgender Weise zu erklären: da das Octylacetthiënon mit Wasserdampf nur schwer übergeht, habe ich nach einigen Stunden die Destillation unterbrochen. Den Rückstand im Kolben, den ich für identisch mit dem Destillat hielt, habe ich nach Reinigung mit Thierkohle zur Oxydation angewandt. Derselbe bestand aber zum grössten Theil aus Octyldiacetothiënon $C_4HS<^{C_8H_{17}}_{CO\cdots CH_3}_{CO\cdots CH_3}$.

Um dies zu constatiren, stellte ich das Octyldiacetothiënon rein dar und zwar aus 10 g Octylthiophen (75 pCt.), 10 g Acetylchlorid und einer genügenden Menge Aluminiumchlorid. Nach der Destillation mit Wasserdampf, um Dioctyl und andere Producte auszutreiben, wurde der Rückstand im Kolben mit Aether ausgezogen, durch Thierkohle gereinigt und die ätherische Lösung getrocknet. — Nach Verdampfen des Aethers blieb eine gelbe, dicke syrup-ähnliche Flüssigkeit zurück, die in starker Kälte erstarrt. Sie war in Alkohol leicht löslich, in Wasser aber nicht.

0.1292 g Substanz gaben 0.1068 g $BaSO_4$, 0.01466 g S entsprechend.

Ber. für $C_8H_{17}.C_4HS.(CH_3CO)_2$		Gefunden
S	11.42	11.35 pCt.

Eine alkoholische Lösung des Ketons mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natron behandelt, lieferte ein stickstoffhaltiges Product, das aus Alkohol umkrystallisirt, in weissen Büscheln anschoss. Dieselben schmolzen bei 58° C.

Darstellung der Octylthiophendicarbonsäure.

Die Oxydation des Octyldiacetothiënons wurde nach der gewöhnlichen Methode mit Kaliumpermanganat ausgeführt, und zwar kamen auf 15 g Keton 40 g $KMnO_4$ in 2proc. Lösung und 40 g KOH in Anwendung.

Nach 12stündigem Stehen und gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Oxydation vollendet. Der Braunstein wurde dann abfiltrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt.

Nach Verdampfen des Aethers blieb eine stark und unangenehm riechende feste Substanz zurück. Dieselbe, mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, verlor ihren üblen Geruch. Die ätherische Lösung des Rückstandes, durch Reinigung mit Thierkohle, lieferte eine gelblich-weisse Substanz, die sich fettig anfühlt und stark saure Eigenschaften besitzt. Dieselbe zeigte unter dem Mikroskop krystallinische Nadeln. Die Säure schmilzt bei 185° unter theilweiser Schwärzung. Sie ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem löslich.

0.1456 g Substanz gaben 0.1159 g Baryumsulfat, 0.01591 g Schwefel entsprechend.

	Berechnet für $C_8H_{17}C_4HS{<}^{COOH}_{COOH}$	Gefunden
S	11.26	10.91 pCt.

Octylthiophendicarbonsaures Baryum.

Das Salz wurde aus reinem Baryumcarbonat und einer wässrigen Lösung der Säure hergestellt, ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln.

Baryumbestimmung:

0.1420g Substanz gaben 0.0746 g Baryumsulfat, 0.04387 g Baryum entsprechend.

Wasserbestimmung:

0.1420 g Substanz bei 140° gaben 0.0085 g Wasser.

	Berechnet für $C_8H_{17}C_4HS{<}^{COO}_{COO}{>}Ba + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
Ba	30.71	30.89 pCt.
H_2O	5.99	5.97 »

Octylthiophendicarbonsaures Kupfer.

Das Ammoniumsalz der Säure gab mit einer Lösung von Kupfersulfat einen gelbgrünen, krystallinischen Niederschlag. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

0.1042 g Salz gaben bei 140° 0.0132 g Wasser.

0.1042 g Salz gaben 0.0214 g Kupferoxyd, 0.01348 g Kupfer entsprechend.

	Berechnet für $C_8H_{17}C_4HS{<}^{COO}_{COO}{>}Cu + 2^1/_2H_2O$	Gefunden
Cu	16.13	16.37 pCt.
H_2O	12.40	12.66 »

Octylthiophendicarbonsaures Silber.

Das Ammoniumsalz erzeugte in einer Lösung von Silbernitrat einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser schwer löslich ist. Derselbe wird am Lichte bald rothbraun.

0.1204 g Salz gaben 0.0117 g Wasser.

0.2417 g Salz gaben 0.1264 g Chlorsilber, 0.0951 g Silber entsprechend.

	Berechnet für $C_8H_{17}C_4HS\langle^{COOAg}_{COOAg} + 3H_2O$	Gefunden
Ag	39.40	39.36 pCt.
H_2O	9.77	9.71 »

Eine Lösung des Ammoniumsalzes gab mit einer concentrirten Lösung von Zinksulfat einen gelbweissen Niederschlag.

Mit Mangansulfatlösung erzeugte das Ammoniumsalz einen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich ist.

Mit Eisenchloridlösung wurde ein gelber Niederschlag erhalten.

Darstellung des Methyloctylthiophens.

Um nun das Eingangs erwähnte Problem zu lösen, habe ich folgendermaassen gearbeitet. Die Darstellung geschah nach der Fittig'schen Vorschrift, und zwar verwandte ich auf 27 g Jodthiotolen ($\beta\beta$) 25 g Bromoctyl, 5 g Natrium und das doppelte Volum Aether. Die Reaction trat bald ein und schien nach circa 12 Stunden vollendet zu sein.

Fractioniren des Reactionsproducts lieferte ein Oel, das bei 270° bis 275° siedete. In der Kälte erstarrte es zu Krystallen, die nach dem Abpressen folgendes ergaben:

0.1229 g Substanz gaben 0.500 g Baryumsulfat = 0.00686 g Schwefel.

	Ber. für $CH_3C\overset{H\cdots C-\cdots C\cdots H}{\underset{S}{\|\quad\quad\|}}C.C_8H_{17}$	Gefunden
S	15.24	5.68 pCt.

Es war danach anzunehmen, dass die erwünschte Substanz mit Dioctyl verunreinigt vorhanden war.

Um dies zu constatiren, wurde die Monobromverbindung der Substanz in gewöhnlicher Weise mittelst Bromwasser hergestellt und das unangegriffene Diotyl durch Destillation entfernt.

So bekam ich eine hellgelbe Flüssigkeit, die in der Kälte zu Krystallen erstarrt. Dieselben schmelzen bei 20°.

0.0793 g Substanz gaben 0.0519 g Bromsilber, 0.02208 g Brom entsprechend.

Berechnet für $C_4HS\begin{cases}C_8H_{17}\\Br\\CH_3\end{cases}$ Gefunden

Br 27.75 27.86 pCt.

Etwas von dieser Bromverbindung wurde in Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam behandelt. Nach Ausziehen des Productes mit Aether und Reinigung bekam ich eine klare Flüssigkeit, die in der Kälte zu Krystallen erstarrt. Dieselben schmolzen bei 10° C.

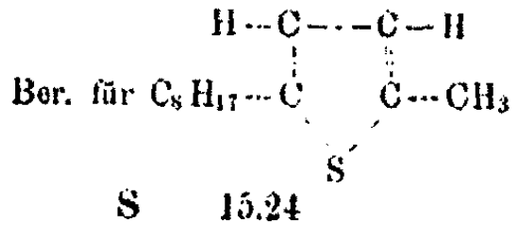
Darstellung des Octylmethylthiophens.

Die Darstellung geschah in derselben Weise wie beim Methyloctylthiophen.

Ich verwandte auf 8 g Jodoctylthiophen 5 g Jodmethyl und 2.5 g Natrium und das doppelte Volum Aether. Nach fünftägigem Stehen schien die Reaction vollendet. Der Aether wurde dann abdestillirt und das Reactionsproduct mit russender Flamme destillirt. Das so erhaltene Product wurde dann fractionirt.

So bekam ich ein farbloses Oel, das bei 270° siedet und in der Kälte zu Krystallen erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 10° C.

0.1419 g Substanz gaben 0.1610 g Baryumsulfat, 0.02211 g Schwefel entsprechend.



Ber. für $C_8H_{17}C_4H_2C_1CH_3S$ Gefunden

S 15.24 15.58 pCt.

Um sie mit dem Methyloctylthiophen besser zu vergleichen, wurde diese Substanz auch bromirt. So erhielt ich Krystalle, die bei 20° C. schmelzen.

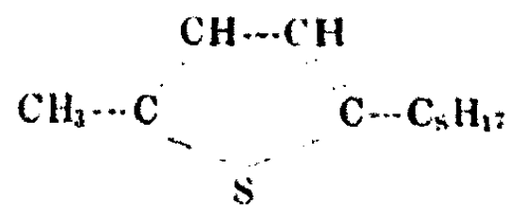
0.1064 g Substanz gaben 0.0700 g Bromsilber, 0.02975 g Brom entsprechend.

Berechnet für $C_4HS\begin{cases}C_8H_{17}\\Br\\CH_3\end{cases}$ Gefunden

Br 27.75 27.96 pCt.

Die zwei Verbindungen Methyloctylthiophen und Octylmethylthiophen sind somit als identisch anzusehen.

Nach dem, was bisher über die Structur der Thiophenverbindungen ermittelt ist, muss ihnen die Formel



zugeschrieben werden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

136. J. Rosenberg: Ueber das Trichlorthiophen und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann).

Die Chlorsubstitutionsproducte des Thiophens wurden zuerst von L. Weitz[1]) dargestellt und untersucht, doch fehlte auch bei diesen wie bei den früher untersuchten Bromsubstitutionsproducten das Trichlorderivat. Nachdem ich nun vor Kurzem das Tribromderivat dargestellt und untersucht hatte[2]), konnte nicht bezweifelt werden, dass auch ein Trichlorthiophen, wenn vielleicht auch nicht so leicht isolirbar wie das Tetraderivat, so doch jedenfalls existiren werde. Die Auffindung desselben gelang mir, als ich zum Zweck der Darstellung grösserer Mengen Tetrachlorthiophen in die Nebenfractionen von der Herstellung des Dibromthiophens anhaltend Chlor einleitete.

Als ich das zur Entfernung von Additionsproducten mit alkoholischem Kali gekochte Chlorproduct gereinigt und getrocknet hatte, fractionirte ich dasselbe. Es ging bis 205° C. sehr wenig über, von da bis 212° C. stieg das Thermometer nur sehr langsam, um dann wieder bei 240—245° C. constant zu bleiben.

Die letztere Fraction (Tetrachlorthiophen) erstarrte, während die erstere, öfters fractionirt, ein bei 207—208° (uncorr.) constant siedendes, hellgelb gefärbtes Oel ergab.

Der Analyse unterworfen erwies es sich als reines Trichlorthiophen, C_4HCl_3S.

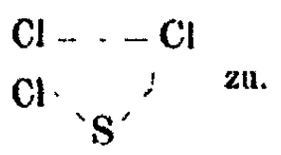
0.2048 g Substanz ergaben nach Carius 0.4697 g AgCl.

Dieselbe Menge Substanz ergab 0.2534 g $BaSO_4$.

	Ber. für C_4HCl_3S	Gefunden
Cl	56.71	56.59 pCt.
S	17.09	16.98 »

Das Trichlorthiophen ist ein schweres Oel, welches im Geruch ganz an das Mono- und Dichlorthiophen resp. Chlorbenzol erinnert und die Indopheninreaction beim Erwärmen zeigt. Der Siedepunkt liegt bei 206—207° (uncorr.).

Dem Trichlorthiophen kommt wahrscheinlich die dem Tribromthiophen analoge Constitutionsformel[3]) zu.



[1]) Diese Berichte XVII, 793.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1773.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1777.

Die Ausbeute an Trichlorthiophen, welche ich auf diesem Wege erhalten, war im Verhältniss zu der Menge des dabei entstandenen Tetrachlorthiophens gering. Neben 40 g Tetrachlorthiophen, erhielt ich nur 4—5 g Trichlorthiophen, eine Ausbeute, die wahrscheinlich grösser werden würde, wenn als Ausgangsmaterial reines Dichlorthiophen benutzt würde.

Trichlorthiophensulfosäureanhydrid, $\begin{matrix} C_4Cl_3S\cdots SO_2 \\ C_4Cl_3S\cdots SO_2 \end{matrix}\!\!>O$.

Wird Trichlorthiophen in analoger Weise wie Tribromthiophen[1]) mit geschmolzener Pyroschwefelsäure behandelt, so tritt unter Färbung des Reactionsgemisches eine ziemlich heftige Reaction ein, und schliesslich erstarrt das grünlich gefärbte Product, wobei sich weisse, glänzende Krystalle in grösserer Menge am Boden absetzen. In Wasser gebracht löst sich die Masse zum grössten Theil auf, während am Boden des Gefässes ein krystallinischer Körper zurückbleibt.

Filtrirt, gewaschen, abgesaugt und getrocknet, wurde der Körper analysirt, wobei er sich als Trichlorthiophensulfosäureanhydrid erwies.

0.1958 g Substanz ergaben nach Carius 0.3569 g $BaSO_4$.

0.0889 g Substanz ergaben 0.1487 g AgCl.

Ber. für $\begin{matrix} C_4Cl_3S\cdots SO_2 \\ C_4Cl_3S\cdots SO_2 \end{matrix}\!\!>O$		Gefunden
S	24.98	25.02 pCt.
Cl	41.11	41.34 »

Das Anhydrid zeigt seiner Natur entsprechende Eigenschaften. In Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Benzol leichter löslich, wird es durch Wasser schwer, weit leichter von Alkalien, bei lang andauerndem Kochen in die Trichlorthiophensulfosäure, $C_4Cl_3S\cdots SO_3H$, resp. in deren Salze übergeführt. Wie andere Sulfosäureanhydride[2]), zeigt auch dieses keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Ausbeute ist geringer als beim Tribromthiophen, da selbst bei vorsichtigem Arbeiten stärkere Verharzung eintritt. Die vom Anhydrid abfiltrirte, wässerige Lösung enthält verschiedene Sulfosäuren, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

Aus dem Trichlorthiophen stellte ich ferner durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure das

Mononitrotrichlorthiophen, $C_4Cl_3(NO_2)S$,

dar.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1774.

[2]) J. Langer, Rosenberg, diese Berichte XVII, XVIII.

0.5 ccm Trichlorthiophen suspendirte ich in 3 ccm concentrirter Schwefelsäure und liess langsam rauchende Salpetersäure zutropfen. Das im Anfange in einzelnen Tröpfchen in der Schwefelsäure vertheilte Trichlorthiophen ballte sich allmählich zusammen, bis es nach Zufluss von 5—6 ccm Salpetersäure eine röthlich gefärbte, zusammenhängende, schwere Schicht bildete, die sich am Boden des Gefässes absetzte; Zusatz von noch weiterer Salpetersäure änderte nichts mehr, so dass die Nitrirung in diesem Zeitpunkte als beendet angesehen werden musste. Nachdem ich in üblicher Weise das Reactionsproduct gereinigt hatte, löste ich es in kochendem Alkohol, aus dem beim Erkalten röthlich gelbe, verfilzte Nadeln auskrystallisirten. Der so erhaltene Nitrokörper schmilzt bei 86°. Er ist in Aether, Benzol leicht, in Alkohol schwieriger löslich.

Analyse:

0.1683 g Substanz ergaben bei 754 mm Druck und 5° C. 8.6 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_4Cl_3NO_2S$	Gefunden
N	6.08	6.18 pCt.

Anderweitige Derivate des Trichlorthiophens und des Sulfosäureanhydrides wurden vorläufig, wegen Mangels an Material, nicht untersucht.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

137. J. Rosenberg: Ueber die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Im Laufe meiner Untersuchungen in der Thiophenreihe hatte ich Gelegenheit zu beobachten[1]), dass mehrfach im Kern halogensubstituirte Thiophene, mit geschmolzener Pyroschwefelsäure behandelt, anstatt der erwarteten Sulfosäuren, Sulfosäureanhydride geben. Es schien daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob sich diese Körper — Sulfosäureanhydride — nicht auch in der Benzolreihe unter den gleichen Bedingungen bilden. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer führte ich diese Untersuchungen aus. Die-

[1]) Diese Berichte XVIII, 1774, 3030 und vorhergehende Arbeit.

selben ergaben das überraschende Resultat, dass die mehrfach halogenirten Benzole mit grösster Leichtigkeit in Sulfosäureanhydride übergehen, und dass hier eine bisher fast gar nicht bemerkte[1]) Klasse von in Wasser unlöslichen, krystallisirbaren, äusserst beständigen Körpern vorliegt, die für die bezüglichen Sulfosäuren so charakteristisch sind, wie deren Amide und Chloride. Merkwürdig ist, dass, wenigstens so weit ich es beobachtet habe, nur die halogensubstituirten Sulfosäuren solche unlöslichen Anhydride zu erzeugen Neigung besitzen.

In den Kreis der Untersuchung wurden vorläufig nur die am leichtesten zugänglichen Brombenzole gezogen, aber es ist kaum zu bezweifeln, dass auch die Chlorbenzole sich analog verhalten werden. Es sei mir gestattet, die Darstellung und Eigenschaften zweier Repräsentanten dieser neuen Körperklasse zu beschreiben.

p-Dibrombenzolsulfosäureanhydrid, $\begin{matrix} C_6H_3Br_2\text{---}SO_2 \\ C_6H_3Br_2\text{---}SO_2 \end{matrix}\!\!>O$.

Lässt man zu *p*-Dibrombenzol geschmolzene Pyroschwefelsäure hinzufliessen, so findet in der Kälte kaum merkliche Einwirkung ein. Führt man jedoch die gleiche Reaction mit Dibrombenzol, welche man auf dem Wasserbade geschmolzen erhält, aus, so tritt Reaction ein, wobei sich unter Auftreten einer rothen Färbung ein weisser Körper abscheidet, dessen Menge zusehends zunimmt. Für 2 g Dibrombenzol sind 6.5 ccm Schwefelsäure erforderlich. Das erkaltete Reactionsgemisch, welches häufig fest wird, trägt man vorsichtig in eine grosse Menge kalten Wassers oder Eis ein, wobei sich der gebildete Körper als amorpher Niederschlag abscheidet. Die Reaction verläuft viel glatter und unter bedeutend geringerer Verharzung als in der Thiophenreihe.

Um das gebildete Anhydrid zu reinigen, wusch ich es mit kaltem destillirten Wasser, bis dies nicht mehr sauer reagirte, dann successive mit Alkohol, Aether und Benzol, um unverändertes Dibrombenzol und gebildete Nebenproducte (höher gebromte Benzole) zu entfernen.

Der so gereinigte Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, selbst beim Kochen, blos in ganz geringer Menge auf. Durch kochendes Wasser wird er sehr schwer, durch kochende Alkalien leichter in die Sulfosäure resp. deren Salze übergeführt. Auch dieses Sulfosäureanhydrid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillar-

[1]) Einzig bei der Sulfosäure des symmetrischen Tribrombenzols ist von Reinke (Ann. Chem. Pharm. 186, 273) und Bässmann (Ann. Chem. Pharm. 191, 213) ein Derivat beobachtet worden, welches die Autoren als ein Anhydrid zu betrachten geneigt sind.

rohr erhitzt, erweicht es bei 170° C., bräunt sich, ist aber bei 250° noch nicht geschmolzen. Auf dem Platinblech hinterlässt es beim Erhitzen keinen Rückstand.

Analyse: 0.1562 g Substanz gaben nach Carius 0.1121 g $BaSO_4$.
0.0871 g Substanz gaben 0.1062 g AgBr.

Ber. für $\begin{matrix}C_6Br_2H_3SO_2\\C_6Br_2H_3SO_2\end{matrix}\!>\!O$		Gefunden
S	10.42	10.25 pCt.
Br	52.11	51.89 »

Zur weiteren Charakterisirung führte ich diesen Körper nach der früher von mir [1]) angegebenen Methode direct in das correspondirende Sulfochlorid über.

Dibrombenzolmonosulfosäurechlorid, $C_6Br_2H_3{-}{-}SO_2Cl$.

Ein Gemisch von 1 g des Sulfosäureanhydrids und 1.25 Molekül Phosphorpentachlorid kochte ich unter Zufügung von Phosphoroxydchlorid in einem Reagensrohre am aufsteigenden Kühler. Nach 1—1½ Stunden löste sich das Gemisch, worauf ich das Kochen noch drei Stunden fortsetzte. Da sich beim Erkalten nichts ausschied, destillirte ich das Lösungsmittel ab, zersetzte den Rückstand mit Eis und erhielt so das feste Sulfochlorid, das, in Aether gelöst, beim Verdunsten des Lösungsmittels in prachtvollen Tafeln krystallisirte. Der Schmelzpunkt lag bei 71° C., und das Sulfochlorid erwies sich sonach mit dem bekannten, von Hübner aus *p*-Dibrombenzol dargestellten, identisch [2]).

Analyse: 0.2149g ergaben, mit chemisch reinem Natron und Wasser bei 100° zersetzt, 0.0919 g AgCl.

Ber. für $C_6Br_2H_3SO_2Cl$		Gefunden
Cl	10.58	10.51 pCt.

Tribrombenzolsulfosäureanhydrid, $\begin{matrix}C_6Br_3H_2SO_2\\C_6Br_3H_2SO_2\end{matrix}\!>\!O$.

2 g Tribrombenzol (1.2.4, Schmp. 49°), in ganz analoger Weise behandelt wie das Dibromthiophen, gaben nach Zufluss von 7 ccm geschmolzener Pyroschwefelsäure ebenfalls einen weissen, amorphen Körper, der, in der angegebenen Art gereinigt, sich als ein Anhydrid erwies.

Analyse: 0.2212 g Substanz gaben nach Carius 0.1318 g $BaSO_4$.
0.0518 g Substanz gaben 0.0754 g AgBr.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3027.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 167, 117; 168, 81.

Ber. für $C_6Br_3H_2SO_2$ >O $C_6Br_3H_2SO_2$		Gefunden
S	8.29	8.18 pCt.
Br	62.17	61.78 »

Die Eigenschaften dieses Anhydrids, wie auch das Verhalten gegen Lösungsmittel, sind ganz dieselben, wie beim Dibrombenzolsulfosäureanhydrid angegeben. Der Schmelzpunkt ist auch hier nicht scharf zu bestimmen.

Tribrombenzolmonosulfochlorid, $C_6Br_3H_2SO_2Cl$.

Analog wie oben beschrieben, stellte ich aus dem Anhydrid das Sulfochlorid dar. Aus Aether umkrystallisirt hat es den Schmelzpunkt 81° C.

Die Analyse wurde wie oben ausgeführt. 0.2740 g Substanz gaben 0.0948 g AgCl.

Ber. für $C_6Br_3H_2SO_2Cl$		Gefunden
Cl	8.55	8.52 pCt.

Aus diesen wenigen Beispielen erhellt zur Genüge, wie leicht die Anhydride der gebromten Sulfosäuren auch in der Benzolreihe zu erhalten sind. Da ferner diese Anhydride leicht in die correspondirenden Sulfochloride überzuführen sind, bietet diese allgemeine Reaction eine sehr bequeme und allgemeine Darstellungsmethode der gebromten Sulfosäuren, bei welcher das lästige Abstumpfen der Schwefelsäure mit Calcium-, Baryum- oder Bleicarbonat und die Filtration des voluminösen Sulfatniederschlags ganz umgangen wird.

Die Anhydride sind mikrokrystallinisch in der Benzolreihe, gut krystallisirt in der Thiophenreihe. Die der letzteren Gruppe sind etwas leichter löslich in Aether, Alkohol und besonders in Benzol, hingegen bedeutend schwieriger, durch Alkalien in die betreffenden Salze überzuführen, als die in der Benzolreihe.

Die Untersuchung wird auch auf Chlorbenzole ausgedehnt.

Göttingen, Universitätslaboratorium, im Januar 1886.

138. Louis E. Levi: Isomere Thiotolensäuren.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Da das Studium isomerer substituirter Thiophene zur Klarlegung der Constitution derselben von Wichtigkeit ist, solche Isomerie aber bisher blos bei wenigen Derivaten dieser Reihe beobachtet wurde, so unternahm ich auf Anregung des Hrn. Professor V. Meyer das Studium der Methylthiophencarbonsäuren. Zur Darstellung derselben bediente ich mich der Wurtz'schen Synthese, die, wie schon R. Nahnsen [1]) vor einiger Zeit mittheilte, in der Thiophenreihe gute Resultate liefert. Ausgehend von den zwei bekannten Thiotolenen: β-Thiotolen (synthetisch aus Jodthiophen und Jodmethyl) und γ-Thiotolen (Volhard und Erdmann) [2]) erhielt ich zwei verschiedene Methylthiophencarbonsäuren, die hier näher beschrieben werden sollen.

β-Thiotolensäure, $C_4H_2S(CH_3)COOH$.

Vermischt man 15 g Jodthiotolen, 9 g Chlorkohlensäureäthylätber und 450 g einprocentiges Natriumamalgam, so bemerkt man sogleich eine Salzabscheidung. Die Mischung wurde dann circa 36 Stunden im Salzbade am Rückflusskühler gekocht unter öfterem Umschütteln. Wenn die Masse zu dicken breiigen Klumpen erstarrt, giesst man vom Queksilber ab und destillirt mit Wasserdampf über. Das Destillat, welches ein theilweis obenauf schwimmendes Oel enthält, wurde mit Aether ausgezogen und der Aether verdampft. Das zurückbleibende Oel, der Monocarbonsäureäther, $C_4H_2SCH_3COOC_2H_5$, wurde verseift, indem ich drei bis vier Stunden mit alkoholischem Kali kochte, und dann in Wasser gegossen. Etwa unangegriffenes Jodthiotolen sinkt zum Boden und wurde abfiltrirt. Die klare Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Säure in schönen Krystallen ausfällt. Durch Umkrystallisiren erhält man die Säure in langen Nadeln von 137° Schmelzpunkt. Sie ist mit der von Paal [3]) beschriebenen wahrscheinlich identisch. Die Säure ist sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1344 g Säure gaben 0.2224 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3COOH$
S	22.72	22.54 pCt.

Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, giebt die β-Thiotolensäure eine Dicarbonsäure von über 300° Schmelzpunkt. Um diese Dicarbonsäure näher zu charakterisiren, wurde sie in's Silbersalz übergeführt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2192.

[2]) Diese Berichte XVIII, 455.

[3]) Diese Berichte XVIII, 2304.

Thiophendicarbonsaures Silber, $C_4H_2S<^{COOAg}_{COOAg}$.

Die Säure wurde in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt und die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat präcipitirt. Das Silbersalz fällt als weisser, käsiger Niederschlag aus; es wurde dann auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde mit reiner Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure abgeraucht und das Chlorsilber gewogen:

0.1033 g Silbersalz gaben 0.0767 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(COOAg)_2$
Ag	55.95	55.95 pCt.

Das Silbersalz, mit Jodäthyl behandelt, giebt den so charakteristischen, bei 49° schmelzenden Ester, was die Identität mit der bekannten β-β-Dicarbonsäure beweist. Zur weiteren Charakterisirung der β-Thiotolensäure stellte ich deren Silber- und Calciumsalze dar.

β-thiotolensaures Silber, $C_4H_2SCH_3COOAg$.

Das β-thiotolensaure Silber wird als käsiger Niederschlag erhalten, indem man β-thiotolensaures Ammoniak mit Silbernitrat fällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse bestätigte die oben genannte Zusammensetzung:

0.1068 g Silbersalz gaben 0.0615 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3COOAg$
Ag	43.26	43.38 pCt.

β-thiotolensaurer Kalk, $\begin{matrix}C_4H_2SCH_3COO\\ C_4H_2SCH_3COO\end{matrix}>Ca + 3^1/_4 H_2O$.

Durch Kochen einer wässrigen Lösung von β-Thiotolensäure mit gepulvertem Kalkspath erhält man das Kalksalz in hübschen Krystallblättchen mit $3^1/_4$ Molekülen Krystallwasser.

0.1650 g lufttrocknes Salz verloren bei 140° 0.026 g Wasser, gleich $3^1/_4$ Moleküle.

0.1390 g wasserfreies Salz gaben 0.0582 g Anhydrid.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ca$
Ca	12.31	12.42 pCt.

γ-Thiotolensäure, $C_4H_2SCH_3COOH$.

Diese Säure wurde in analoger Weise, wie die oben beschriebene β-Thiotolensäure, aus jodirtem γ-Thiotolen erhalten. Sie besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie die β-Thiotolensäure, nur dass sie

sich nicht mit Kaliumpermanganat weiter oxydiren lässt, und einen höheren Schmelzpunkt, 144°, besitzt. Sie ist mit der von R. Demuth[1]) aus γ-Acetothiënon erhaltenen Monocarbonsäure identisch. Die γ-Thiotolensäure ist in heissem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in schönen, langen, weissen Nadeln.

Schwefelbestimmung:

0.1134 g Säure gaben 0.1872 g Anhydrid.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3COOH$
S	22.66	22.54 pCt.

γ-thiotolensaures Silber, $C_4H_2SCH_3COOAg$.

Das Silbersalz wurde wie β-thiotolensaures Silber als käsiger Niederschlag, welcher sich leicht an der Luft braun färbt, erhalten. Zur Bestimmung des Silbergehaltes wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz drei oder vier Mal mit reiner concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure abgeraucht und das Chlorsilber gewogen:

0.1582 g Silbersalz gaben 0.0912 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3COOAg$
Ag	43.38	43.29 pCt.

γ-thiotolensaurer Kalk, $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ca + 3^3/_4H_2O$.

Dieses Salz wurde in derselben Weise wie der oben genannte β-thiotolensaure Kalk erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen, welche $3^3/_4$ Moleküle Krystallwasser enthalten. Die an der Luft getrockneten Krystalle verlieren bei 140° alles Wasser.

0.1949 g Salz verloren 0.0331 g Wasser gleich $3^3/_4$ Moleküle Wasser.

	Gefunden	Ber. für $3^3/_4H_2O$
H_2O	16.98	17.08 pCt.

Calciumbestimmung:

0.1618 g trocknes Calciumsalz gaben 0.0679 g Anhydrid.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ca$
Ca	12.34	12.42 pCt.

γ-thiotolensaurer Baryt, $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ba + 5H_2O$.

In analoger Weise wie das Kalksalz erhalten, stellt der γ-thiotolensaure Baryt kleine Krystallblättchen dar. An der Luft bis zur Constanz getrocknet und dann auf 140° erhitzt, verliert das Barytsalz 5 Moleküle Wasser.

[1]) Siehe die Abhandlung in diesem Hefte.

0.1838 g lufttrockes Salz verloren 0.0323 g Wasser gleich 5 Moleküle Wasser.

	Gefunden	Ber. für 5 Molekülo H_2O
H_2O	17.57	17.68 pCt.

0.1515 g Barytsalz gaben 0.0845 g BaSO.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_2SCH_3COO)_2Ba$
Ba	32.78	32.69 pCt.

γ-Thiotolensäurechlorid, $C_4H_2SCH_3COCl$.

Das γ-Thiotolensäurechlorid wurde, indem man 1.8 g Phosphorpentachlorid mit 1 g γ-Thiotolensäure der trocknen Destillation unterwirft, dargestellt. Bei dieser Reaction ist die Ausbeute gering, deshalb wurden die Substanzen in der Kälte gemischt und erst nach stattgehabter Umsetzung destillirt. Das Säurechlorid ist eine farblose, bei 218—220° siedende Flüssigkeit von demselben penetranten Geruche wie das Benzoylchlorid. Das Chlorid wurde sogleich auf Amid verarbeitet.

γ-Thiotolensäureamid, $C_4H_2SCH_3CONH_2$.

Glatt gelingt die Darstellung des Amids, wenn man das Säurechlorid mit überschüssigem Ammoniumcarbonat mengt. Der Ueberschuss von Ammoniak wird auf dem Wasserbade verdampft. Man löst dann den Rückstand in Wasser auf und krystallisirt mehrmals um. Das γ-Thiotolensäureamid krystallisirt in langen, schönen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 122—123° besitzen.

0.256 g Säureamid gaben bei 8° und 737 mm Druck 22.2 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2SCH_3CONH_2$
N	10.15	9.92 pCt.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die γ-Säure, im Gegensatz zur β-Verbindung, nicht in eine Dicarbonsäure verwandelt. Ein Theil wird total zerstört, der andere wird nicht angegriffen.

Göttingen, Universitätslaboratium.

139. E. Schleicher: Zur Kenntniss der Ketone der Thiophengruppe.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Darstellung von reinem Acetoäthylthiënon.

Bei der Darstellung von Acetoäthylthiënon aus 84procentigem Aethylthiophen [1]), welches seinerseits aus 60procentigem Monobromthiophen erhalten worden war, war ich zu einem nur zu etwa 92 pCt. aus Acetoäthylthiënon bestehenden Producte gelangt, aus welchem die reine Verbindung, wie ich durch analytische Belege gezeigt habe, durch fractionirte Destillation nicht isolirt werden konnte. Um zu wirklich reinem Acetoäthylthiënon zu kommen, blieb also nichts übrig, als chemisch reine, von den entsprechenden Benzolverbindungen völlig freie Thiophenverbindungen zu seiner Darstellung zu verwenden.

Ich verschaffte mir deshalb zunächst durch Behandeln von reinem Thiophen mit Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd reines Monojodthiophen und liess auf dieses Bromäthyl und Natrium in absolut ätherischer Lösung einwirken. Das so gewonnene Aethylthiophen wurde, wie früher beschrieben, weiter verarbeitet, jedoch wählte ich diesmal eine stärkere Verdünnung (12 Theile Petroleumäther auf 1 Theil Aethylthiophen), wandte auch einen Ueberschuss von Acetylchlorid und von Aluminiumchlorid an und trieb nach möglichst vollständigem Abgiessen des Ligroïns und Zersetzen des dickflüssigen Reactionsproductes mit kaltem Wasser das ausgeschiedene Keton mit Wasserdampf über.

Das reine Acetoäthylthiënon ist ein fruchtartig riechendes Oel, welches bei 248—250° (corr.) siedet. Sein specifisches Gewicht ist 1.0959 bei 20°.

Bestimmung des specifischen Gewichts:

Temperatur 20° C.	
Gewicht des Wassers im Pyknometer	1.1702 g
» der Substanz » »	1.2824 »
Specifisches Gewicht bei 20° . . .	1.0959.

Schwefelbestimmung:

I. 0.1976 g Substanz gaben 0.2970 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0408 g = 20.66 pCt. Schwefel.

II. 0.1658 g Substanz gaben 0.2498 g Baryumsulfat, entsprechend 0.03434 g = 20.71 pCt. Schwefel.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_2S(C_2H_5).CO.CH_3$
S	20.66	20.71	20.78 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3021.

Acetoäthylthiënonphenylhydrazin,

$$C_6H_5\cdots N_2H{:::}C{<}\begin{matrix}CH_3\\C_4H_2S\,.\,C_2H_5\end{matrix}.$$

1 g Acetoäthylthiënon wurde mit einer Lösung von 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat auf dem Wasserbade unter Umschütteln einige Zeit erwärmt, worauf das am Boden liegende, vom angewandten Keton durch sein Aussehen nicht unterscheidbare Oel beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die feste Krystallmasse wurde aus der wässrigen Flüssigkeit herausgenommen, abgepresst, auf poröse Thonplatten ausgebreitet und im Vacuum über Schwefelsäure möglichst rasch getrocknet. Man erhält so das Acetoäthylthiënonphenylhydrazin als etwas gelblich gefärbtes Krystallmehl.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es schwach gelbe, büschelig vereinigte Nadeln, die sich (bei Gegenwart von Feuchtigkeit) ausserordentlich schnell unter theilweiser Zersetzung dunkel färben.

Aus absolutem Aether umkrystallisirt schmilzt es bei 68°.

Stickstoffbestimmung:

0.3037 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, bei 750 mm Barometerstand und 16° C. 29.9 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 0.03439 g = 11.33 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}SN_2$
N	11.33	11.475 pCt.

Acetoäthylthiënon und concentrirte Schwefelsäure.

Wie zuerst Krekeler [1]) beim Thiënylisopropylketon beobachtet hat, entsteht beim Behandeln der gemischten Ketone des Thiophens (welche die Thiënylgruppe mit einem Fettsäurerest verbunden enthalten) mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme Thiophensulfosäure (neben Disulfosäure), indem Fettsäure gebildet wird und an Stelle des abgespaltenen Fettsäureradicals die Sulfogruppe in den Thiophenkern eintritt. Es war daher zu erwarten, bei Anwendung dieser Reaction auf durch Fettsäurereste substituirte Homologe des Thiophens die Sulfosäuren derselben zu erhalten, deren Darstellung bisher vergeblich versucht worden war.

Zu diesem Zwecke wurde Acetoäthylthiënon mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure versetzt und gelinde erwärmt, wobei plötzlich eine lebhafte Einwirkung (unter Entwickelung von schwefliger Säure) stattfand. Das Gemenge wurde in kaltes Wasser gegossen und so lange mit Wasserdampf destillirt, als das Uebergehende saure Reaction zeigte.

---

[1]) Siehe dessen Abhandlung in diesem Hefte.

Das saure Destillat wurde mit Barytwasser bis zum schwachen Vorwalten desselben versetzt, der überschüssige Baryt in der Siedehitze durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat vom Baryumcarbonatniederschlag eingedampft. Der Rückstand wurde nochmals in Wasser gelöst, filtrirt und zur Trockne verdampft. Eine Analyse des bis zum constanten Gewichte getrockneten Baryumsalzes liess es als Baryumacetat erkennen.

Baryumbestimmung:

0.4654 g wasserfreies Salz gaben 0.3590 g Baryumcarbonat, entsprechend 0.2497 g = 53.66 pCt. Baryum.

	Gefunden	Ber. für $(CH_3 . COO)_2 Ba$
Ba	53.66	53.73 pCt.

Der mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil der Reactionsproducte wurde mit Wasser verdünnt, zur Abscheidung der Schwefelsäure Baryumhydroxyd bis zur alkalischen Reaction zugefügt und der Ueberschuss an Baryt wie oben entfernt. Ein Theil des durch Verdampfen des Filtrates erhaltenen trockenen Barymsalzes wurde, nachdem durch Schwefelsäure die Sulfosäure in Freiheit gesetzt war, nach der ganz kürzlich von Kelbe [1]) zur Abspaltung der Kohlenwasserstoffe aus aromatischen Sulfosäuren empfohlenen Modification der Armstrong'schen Methode mit überhitztem Wasserdampf destillirt und lieferte hierbei ein Oel, welches sich durch die Laubenheimer'sche Reaction als Aethylthiophen zu erkennen gab.

Eine nunmehr angestellte Baryumbestimmung von dem wasserfreien Baryumsalz lehrte, dass hier durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure (ebenso wie beim Aethylthiënylhexylketon) ein Gemenge von Aethylthiophenmonosulfosäure und -disulfosäure entstanden war. (Gefunden wurden 28.40 pCt. Baryum, berechnet für äthylthiophenmonosulfosaures Baryum 26.40 pCt. und für äthylthiophendisulfosaures Baryum 33.66 pCt. Baryum.)

Lässt man auf Acetoäthylthiënon rauchende Schwefelsäure oder auch Schwefelsäureanhydrid in der Kälte einwirken, so erhält man neben Aethylthiophensulfosäuren auch eine Säure, die in Folge ihrer Fähigkeit sich mit Phenylhydrazin zu einer stickstoffhaltigen Säure zu vereinigen, wohl als Acetoäthylthiënonsulfosäure zu betrachten sein dürfte.

Fast ausschliesslich entsteht diese Säure, wenn man bei der Sulfurirung folgendermaassen verfährt: In auf 0° abgekühlte, rauchende Schwefelsäure (10 Theile) trägt man Acetoäthylthiënon langsam ein und lässt das durch Eis gekühlte Gemenge so lange stehen, bis eine herausgenommene Probe beim Vermischen mit Wasser nur noch

[1]) Diese Berichte XIX, 93.

wenig unverändertes Keton als ölige Tropfen ausscheidet. Man giesst nun das Gemisch in viel Wasser und neutralisirt, nachdem das unangegriffene Keton durch Ausschütteln mit Aether entfernt ist, die Säuren durch Baryumcarbonat in der Wärme. Der Baryumsulfatniederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft.

Zur Isolirung der Acetoäthylthiënonsulfosäure kann recht wohl ihre Verbindung mit Phenylhydrazin benutzt werden. Versetzt man nämlich die Lösung der so erhaltenen Barytsalze mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich alsbald ein reichlicher Niederschlag von gelblich gefärbten Krystallblättchen, die nach dem Erkalten abfiltrirt, getrocknet und durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol gereinigt werden können. Man erhält so fast farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und reichlich in heissem Alkohol löslich sind. Sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich, indem sie sich unter Entwicklung eines widerlichen, an Naphtylamin erinnernden Geruches stark aufblähen und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen. Durch Neutralisation der heissen wässrigen Lösung mit Baryumhydroxyd wurde ein leicht lösliches Barytsalz erhalten.

Mit der Untersuchung dieser interessanten Säure, sowie ihrer Derivate bin ich zur Zeit noch beschäftigt, hoffe aber die Resultate bald im Zusammenhange mittheilen zu können.

Dicarbonsäuren des Thiophens hat man bereits auf sehr verschiedenen Wegen erhalten. Zuerst stellte Jäkel[1]) eine solche dar aus Thiophendisulfosäure nach der Merz'schen Methode, dann Messinger[2]) aus Steinkohlentheerthioxen durch Oxydation, Bonz[3]) aus Dibromthiophen mittelst Wurtz'scher Synthese, ferner Demuth[4]) durch Oxydation von Acetomethylthiënon aus β-Thiotolen und endlich ich selbst einmal aus Jodäthylthiophen durch Wurtz'sche Synthese und Oxydation der so erhaltenen Aethylthiophensäure und ferner aus Acetoäthylthiënon durch Oxydation[5]).

Alle diese durch so verschiedene Reactionen erhaltenen Thiophendicarbonsäuren haben sich als identisch erwiesen, wie aus den übereinstimmenden Eigenschaften sowohl der Säuren selbst, als auch namentlich ihrer Dimethyl- und Diäthylester hervorgeht. Wie Jäkel kürzlich

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 528.
[2]) Diese Berichte XVIII, 565.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2305.
[4]) Diese Berichte XVIII, 3022.
[5]) Diese Berichte XVIII, 3020, 3022.

hervorgehoben[1]), lässt sich aus der Aehnlichkeit, welche sowohl die freie Thiophendicarbonsäure, als auch ihr Dimethyl- und Diäthylester mit der Terephtalsäure und ihren entsprechenden Estern zeigen, auf die Parastellung der beiden Carboxylgruppen auch in der Thiophendicarbonsäure schliessen, welche somit als eine β-β-Dicarbonsäure bezeichnet werden müsste.

Unter Voraussetzung eines normalen Verlaufes der betreffenden Reactionen kann man nun auch einen Rückschluss auf die Constitution der Verbindungen ziehen, welche zur Darstellung der Thiophendicarbonsäure verwendet wurden und welche also als Para- oder β-β-Disubstitutionsproducte des Thiophens aufzufassen sind, so z. B. das durch Acetylirung von β-Aethylthiophen erhaltene Acetoäthylthiënon.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, dass bei Einführung eines Fettsäureradicals mit grösserer Kohlenstoffkette eine andere Stelle im Thiophen und im Aethylthiophen eingenommen werden könnte, als beim Eintritt der Acetylgruppe, welcher in beiden Fällen an einem β-Orte erfolgt, so liess sich hoffen, vielleicht auf diesem Wege ein Thiophen mit zwei oxydirbaren Seitenketten zu erhalten, dessen Oxydation dann zu einer neuen, etwa der Phtalsäure entsprechenden Thiophendicarbonsäure führen könnte. Ich wählte die normale Heptylsäure (Oenanthylsäure) und stellte zunächst aus ihr durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid das Heptylsäurechlorid dar. Dies liess ich nach der Methode von Friedel und Crafts auf Thiophen und auf Aethylthiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und unterwarf die hierbei erhaltenen Ketone der Oxydation, sowie einigen weiteren im Folgenden zu beschreibenden Versuchen.

Thiënylhexylketon, $C_4H_3S\cdots CO\cdots C_6H_{13}$.

6 g Thiophen und 11.5 g Heptylsäurechlorid (1 Molekül auf 1 Molekül) wurden in etwa 60 g Petroläther gelöst und in die Mischung Aluminiumchlorid eingetragen, so lange noch eine Einwirkung unter Salzsäureentwicklung zu erkennen war. Alsdann wurde der Petroläther möglichst vollständig abgegossen und die rückständige, zähflüssige Masse durch Eingiessen in kaltes Wasser zersetzt. Das sich ausscheidende Oel wurde durch Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, der Aetherauszug mit Sodalösung geschüttelt und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand destillirt, der zwischen 280° und 290° übergehende Theil nochmals mit Sodalösung geschüttelt, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 195.

Das nunmehr erhaltene Thiënylhexylketon stellt ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel dar, welches bei 304° (corrigirt) siedet.

Schwefelbestimmung:

0.2806 g Oel gaben 0.3344 g Baryumsulfat, entsprechend 0.04597 g = 16.38 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.CO.C_6H_{13}$
S	16.38	16.33 pCt.

Thiënylhexylacetoxim, $C_4H_3S.C(NOH).C_6H_{13}$.

2 g Thiënylhexylketon, 1 g salzsaures Hydroxylamin und 0.6 g Aetznatron wurden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler ca. 15 Stunden lang gekocht, alsdann durch Eingiessen des Reactionsproductes in kaltes Wasser das Acetoxim ausgeschieden, zunächst als ein Oel, welches aber nach einigem Stehen unter kaltem Wasser krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abfiltrirt, getrocknet, zwischen Filtrirpapier gut abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen alsdann bei 49°.

Stickstoffbestimmung:

0.4744 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt bei 745 mm Barometerstand und 10° C. 26.6 ccm feuchten Stickstoff = 0.03122 g = 6.58 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.C(NOH).C_6H_{13}$
N	6.58	6.64 pCt.

Um zu entscheiden, an welcher Stelle der Heptylsäurerest bei der Friedel und Crafts'schen Reaction in den Thiophenkern eingetreten ist, wurde das Thiënylhexylketon nach der Weith'schen Methode mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, und zwar wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass ein Verlauf der Reaction im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_4H_3S.CO.C_6H_{13} + 3O = \underset{\text{Thiophensäure}}{C_4H_3S.CO.OH} + \underset{\text{Capronsäure}}{C_6H_{12}O_2}.$$

zu erwarten war.

Es kamen deshalb auf 8 g Thiënylhexylketon (1 Molekül) zur Anwendung 13 g Kaliumpermanganat (2 Moleküle) und 27 g Natron in 700 ccm Wasser gelöst.

Da jedoch nach vollständiger Reduction des Kaliumpermanganats zu Braunstein noch ein beträchtlicher Theil des Ketons unangegriffen hinterblieben war und also neben der obigen Gleichung noch eine weiter gehende Oxydation stattgefunden hatte, so wurde noch so lange Chamäleonlösung in kleinen Portionen zugefügt, bis das angewandte Keton bis auf einen kleinen Rest zersetzt war.

Die Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt und der Braunstein abfiltrirt. Das noch alkalische Filtrat wurde zur

Entfernung unangegriffenen Ketons mit Aether ausgeschüttelt, alsdann mit Schwefelsäure angesäuert und ihm die abgeschiedenen Säuren durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen. Die ätherische Lösung der Säuren wurde getrocknet, der Aether abgedampft und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen.

Der zwischen 195 und 210° übergehende Antheil wurde in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in die kochende Lösung ausgefällt und das Filtrat vom Baryumcarbonatniederschlag eingedampft. Aus der concentrirten Lösung des Baryumsalzes schied Silbernitrat ein Silbersalz als weissen Niederschlag aus, welches abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und durch die Analyse als capronsaures Silber erkannt wurde.

Silberbestimmung:

0.2360 g Silbersalz gaben 0.1386 g = 48.46 pCt. Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}.COOAg$
Ag	48.46	48.43 pCt.

Der über 230° siedende Theil wurde mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung wurde wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt und erwies sich durch seine Krystallform sowie seinen Schmelzpunkt (126—127°) als β-Thiophensäure.

Es ist also im Thiënylhexylketon, ebenso wie im Acetothiënon, ein Wasserstoffatom des Thiophens an einem β-Orte durch das Säureradical ersetzt.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Thiënylhexylketon.

5 g Thiënylhexylketon wurden mit dem doppelten Gewicht conc. Schwefelsäure auf freier Flamme einige Minuten lang erhitzt, bis ein deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auftrat, dann in Eiswasser eingegossen und mit Wasserdämpfen behandelt, wobei Heptylsäure und später auch unzersetztes Keton übergingen.

Das Destillat wurde mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und zur Entfernung des unangegriffenen Ketons mit Aether ausgeschüttelt. Alsdann wurde der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt und das Filtrat vom Baryumcarbonatniederschlag eingedampft. Die bis zur beginnenden Krystallisation eingeengte Lösung schied beim Erkalten reichliche Mengen von heptylsaurem Baryum aus, das abfiltrirt, aus heissem Wasser umkrystallisirt und der Analyse unterworfen wurde. Es krystallisirte wasserfrei in stark fettglänzenden Blättchen.

Baryumbestimmung:

0.3914 g krystallisirtes Salz gaben 0.1948 g Baryumcarbonat, entsprechend 0.1355 g = 34.62 pCt. Baryum.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$
Ba	34.62	34.68 pCt.

Der mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Rückstand wurde mit Wasser stark verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit in heissem Wasser aufgeschlämmtem Bleicarbonat im Ueberschusse versetzt. Das Filtrat von dem Bleiniederschlage wurde zur Trockne verdampft. Da eine vorläufige Bleibestimmung das bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz als fast reines thiophenmonosulfosaures Blei[1]) erkennen liess, so wurde es zur weiteren Reinigung und Charakterisirung in Wasser gelöst, durch Natriumcarbonat in das Natriumsalz verwandelt und dieses, nachdem es eingedampft und scharf getrocknet war, mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in der Wärme verrieben. Das beim Eingiessen des Gemenges in Wasser sich ausscheidende Sulfochlorid wurde durch Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Die abgehobene, getrocknete und mit Thierkohle entfärbte ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuum ein zähflüssiges Oel, welches plötzlich zum grössten Theil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden wiederholt zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus Aether umkrystallisirt.

Es wurden so rein weisse Krystalle erhalten, die durch ihren Schmelzpunkt, zwischen 43 und 44°, sowie durch die Analyse als β-Thiophensulfochlorid erkannt wurden.

Chlorbestimmung:

I. 0.2048 g Substanz gaben nach dem Verseifen mit chlorfreier Natronlauge im zugeschmolzenen Glasrohr 0.1617 g Chlorsilber, entsprechend 0.03999 g = 19.52 pCt. Chlor.

II. 0.1476 g Substanz gaben, nach Carius analysirt, 0.1156 g Chlorsilber, entsprechend 0.02859 g = 19.37 pCt. Chlor.

Schwefelbestimmung:

0.1476 g Substanz gaben 0.3779 g Baryumsulfat, entsprechend 0.05195 g = 35.20 pCt. Schwefel.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_3S.SO_2Cl$
Cl	19.52	19.37	19.45 pCt.
S	35.20	—	35.07 »

Es hatte also beim Behandeln des Thiënylhexylketons mit concentrirter Schwefelsäure in der Hitze im Wesentlichen eine Spaltung des Moleküls in der Weise stattgefunden, dass das Säureradical in toto

[1]) Ich fand 37.53 pCt. Blei, anstatt der berechneten 38.84 pCt.

ausgetreten war und seine Stelle im Thiophenkern durch die Sulfogruppe eingenommen wurde. Der Verlauf dieser Reaction kann daher durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_4H_3S \cdot CO \cdot C_6H_{13} + SO_2{<}^{OH}_{OH} = C_4H_3S \cdot SO_2 \cdot OH + C_6H_{13} \cdot CO \cdot OH.$$

Aethylthiënylhexylketon, $C_4H_2S{<}^{C_2H_5}_{CO} \cdot C_6H_{13}$.

Die Darstellung des Aethylthiënylhexylketons geschah ganz analog der des Thiënylhexylketons. Es wurden einwirken gelassen auf 7 g Aethylthiophen (1 Mol.) 9.3 g Heptylsäurechlorid (1 Mol.) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Ligroïnlösung.

Das so dargestellte Aethylthiënylhexylketon ist ein hellgelbes, beim Stehen an der Luft leicht dunkel werdendes Oel, das einen aromatischen, in starker Verdünnung lebhaft an Champignons erinnernden Geruch besitzt. Es siedet bei 329—330° (corr.).

Schwefelbestimmung:

0.2759 g Substanz gaben 0.2910 g Baryumsulfat, entsprechend 0.04002 g = 14.50 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2S(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_{13}$
S	14.50	14.29 pCt.

Aethylthiënylhexylacetoxim, $C_4H_2S{<}^{C_2H_5}_{C(NOH)C_6H_{13}}$.

Dasselbe wurde in bekannter Weise durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 1.5 g Keton mit 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin und 0.4 g Aetznatron dargestellt und gereinigt, erstarrte aber erst nach langem Stehen unter kaltem Wasser krystallinisch.

Die Krystalle schmolzen zwischen 38 und 39°, erweichten aber schon einige Grad vorher.

Stickstoffbestimmung:

0.5884 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt bei 747 mm Barometerstand und 11° C. 29.0 ccm Stickstoff = 0.03398 g = 5.78 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2S(C_2H_5) \cdot C(NOH)C_6H_{13}$
N	5.78	15.86 pCt.

Auch ein Phenylhydrazinderivat wurde dargestellt, da es aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, nicht näher untersucht.

Oxydation des Aethylthiënylhexylketons.

Auch hier versuchte ich die Reaction so zu leiten, dass Abspaltung von Capronsäure erfolgte, entsprechend folgender Gleichung:

$$C_4H_2S\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_3\\CO\,.\,C_6H_{13}\end{matrix} + 9O = C_4H_2S\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + C_6H_{12}O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Thiophendicarbonsäure. Capronsäure.

Deshalb liess ich auf 3.5 g Keton (1 Mol.) 15 g Kaliumpermanganat (6 Mol.) in alkalischer Lösung einwirken und verfuhr im Uebrigen ganz, wie oben bei der Oxydation des Thiënylhexylketons beschrieben. Auch in diesem Falle war nach vollendeter Reduction der Chamäleonlösung ein Theil des Ketons unverändert geblieben und wurde der noch alkalischen Lösung durch Aether entzogen. Die Trennung der beiden entstandenen Säuren konnte hier durch Behandeln des angesäuerten Filtrats mit Wasserdampf geschehen. Aus dem Destillat wurde die mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige Capronsäure durch Vermittelung des Barytsalzes als Silbersalz abgeschieden und analysirt.

Silberbestimmung:

0.0338 g Substanz gaben 0.0164 g = 48.52 pCt. Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_2Ag$
Ag	48.52	48.43 pCt.

Die nicht flüchtige Thiophendicarbonsäure wurde nach dem Entfärben ihrer ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle und Ausfällen mit Schwefelsäure als weisses unschmelzbares Pulver erhalten. Zu ihrer näheren Charakterisirung dienten auch diesmal ihr Dimethyl- und Diäthylester, die, wie in den früheren Fällen, durch Einwirkung von Jodmethyl resp. Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt, durch ihre Schmelzpunkte (146—147° und 50—51°), sowie ihre sonstigen Eigenschaften die Identität dieser durch Oxydation von Aethylthienylhexylketon erhaltenen Thiophendicarbonsäure mit der von Jäkel[1]) entdeckten und ganz kürzlich näher beschriebenen $\beta\beta$-Thiophendicarbonsäure erkennen liessen.

Aethylthiënylhexylketon und concentrirte Schwefelsäure.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aethylthiënylhexylketon wurde ganz in derselben Weise, wie beim Thiënylhexylketon vorgenommen, auch die Trennung der beiden Spaltungsproducte ebenso durch Wasserdampf ausgeführt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 528 und XIX, 171.

Mit den Wasserdämpfen ging (ausser einem bedeutenden Theile des angewandten Ketons, welcher unangegriffen geblieben war) auch hier Heptylsäure über, welche, ebenso wie dort, als Baryumsalz abgeschieden und analysirt wurde.

Baryumbestimmung:

0.2436 g Substanz gaben 0.1216 g Baryumcarbonat, entsprechend 0.0846 g = 34.72 pCt. Baryum.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$
Ba	34.72	34.68 pCt.

Der Destillationsrückstand wurde zur Abscheidung der Schwefelsäure diesmal mit Aetzbaryt behandelt und aus dem Filtrat der Ueberschuss an Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt. Von der eingedampften Lösung des Barytsalzes wurde ein kleiner Theil in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein Oel erhalten wurde, das die Laubenheimer'sche Reaction gab. Es war also bei der Einwirkung der Schwefelsäure die Aethylgruppe nicht abgespalten worden.

Von dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Baryumsalz wurde eine Baryumbestimmung gemacht, welche ergab, dass ein Gemenge von äthylthiophenmono- und disulfosaurem Baryum vorlag. (Gefunden wurden 28.59 pCt. Baryum.)

Das aus der Hauptmenge des Baryumsalzes dargestellte Sulfochlorid war ein Oel, welches ebensowenig wie das aus ihm durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat erhaltene Sulfamid zur Krystallisation gebracht werden konnte. Eine Trennung von Mono- und Disulfosäure war daher, zumal bei der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz, auf diesem Wege nicht wohl durchführbar. Eine solche auf andere Weise herbeizuführen, wurde, weil nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehörig, vorläufig nicht versucht.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

140. E. Schleicher: Gemässigte Oxydation des Aethylthiophens[1]).

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

A. Peter hat gezeigt, dass sich das Acetothiënon, im Gegensatz zu der entsprechenden Phenylverbindung, bei gemässigter Oxydation zunächst — ehe es in die der Benzoësäure entsprechende Thiophensäure übergeht — in eine Thiënylglyoxylsäure,

$$C_4H_3S\cdots CO\cdots COOH,$$

verwandeln lässt, und Ad. Claus hat später die hierdurch angeregte Frage der gemässigten Oxydirbarkeit aromatischer Ketone zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht. — Man weiss nun, dass das Aethylbenzol sich nur in Benzoësäure, nicht aber in die Zwischenproducte Phenylessigsäure oder Phenylglyoxylsäure verwandeln lässt, aber nach Peter's erfolgreichem Versuche mit dem Acetoketon des Thiophens schien eine entsprechende Untersuchung über die Oxydation des Aethylthiophens wohl der Mühe werth.

Um den Verlauf der Oxydation des Aethylthiophens zu studiren, wenn die Reaction in verdünnterer Lösung und in der Kälte stattfindet und zugleich nicht genügend verwendbarer Sauerstoff zur vollständigen Ueberführung in β-Thiophensäure geboten wird, liess ich auf 2 g reines Aethylthiophen nur 3.8 g Kaliumpermanganat und 8 g Natron in 500 g Wasser gelöst bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln einwirken. Die Menge des verfügbaren Sauerstoffs würde eben genügt haben, um sämmtliches Aethylthiophen zu Acetothiënon zu oxydiren nach folgender Gleichung:

$$C_4H_3S.CH_2.CH_3 + O_2 = H_2O + C_4H_3S.CO.CH_3.$$

Nachdem die Reduction des Kaliumpermanganats zu Mangandioxydhydrat vollständig zu Ende war, zeigte es sich, dass ein bedeutender Theil des Aethylthiophens unangegriffen geblieben war. Dasselbe konnte leicht durch Behandeln der ganzen Masse mit Wasserdämpfen abgetrieben und im Destillat nach dem Isoliren und Trocknen durch seinen Siedepunkt, sowie die Laubenheimer'sche Reaction als solches erkannt werden.

Der Rückstand wurde nach völligem Erkalten filtrirt, nachdem das freie Alkali durch verdünnte Schwefelsäure einigermassen abgestumpft war, und das noch schwach alkalische Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der abgehobene und getrocknete Aether hinterliess beim Verdampfen wenige Tropfen eines Oels, welches den Geruch des Acetothiënons besass, in einer durch schweflige Säure entfärbten

[1]) Nachtrag zu: Diese Berichte XVIII, 3017.

Fuchsinlösung keine Färbung hervorrief, mit Hydroxylamin aber eine krystallisirte Verbindung einging, welche mit dem von Peter[1]) beschriebenen Thiënylmethylacetoxim übereinstimmte.

Die mit Aether vollständig ausgezogene alkalische Lösung wurde nun mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand wurde mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und angesäuert, wobei sich eine Säure ausschied, die der wässrigen Lösung durch Aether entzogen wurde. Nachdem der Aether abgedampft und die hinterbleibende Säure noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt war, konnte sie leicht durch ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt (126.5°) als β-Thiophensäure erkannt werden.

Die Ergebnisse des vorstehenden Versuches zeigen eine vollständige Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, welche Friedel und Balsohn[2]) machten, als sie in Eisessig gelöstes Aethylbenzol mittelst einer zur vollständigen Oxydation von allem Aethylbenzol unzureichenden Quantität Chromsäure im selben Lösungsmittel unter Abkühlung vorsichtig oxydirten. Auch sie fanden, dass nach Beendigung der Reaction ein Theil des Aethylbenzols unangegriffen geblieben war, und constatirten als Oxydationsproducte neben viel Benzoësäure kleine Mengen von Acetophenon.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

141. E. Schleicher: Ueber das Isopropylthiophen, $C_4H_3S-CH<^{CH_3}_{CH_3}$.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die bis jetzt beschriebenen Homologen des Thiophens sind sämmtlich solche mit Seitenketten normaler Structur.

Das Isopropylthiophen suchte Krekeler nach der Fittig'schen Methode zu erhalten, indem er auf ein Gemenge von Monojodthiophen und Isopropylbromid in absolut ätherischer Lösung Natrium einwirken liess. Er gelangte zu einem Producte, welches bei Anstellung der Laubenheimer'schen Reaction das weiter unten zu beschreibende

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2644.

[2]) Bulletin de la société chimique [2] XXXII, 616.

eigenthümliche Verhalten zeigte, war jedoch wegen der sehr geringen Ausbeute nicht in der Lage, Isopropylthiophen mit Sicherheit nachweisen und untersuchen zu können.

Ich habe nun die Darstellung des Isopropylthiophens nach der Friedel-Crafts'schen Methode versucht, und es ist mir gelungen, auf diesem Wege eine, wenn auch nur geringe Quantität Isopropylthiophen zu isoliren.

Thiophen wurde in der zwölffachen Menge Petroleumäther gelöst, dazu die berechnete Menge Isopropylbromid gegeben und in die Mischung Aluminiumchlorid langsam in kleinen Portionen eingetragen, bis keine Einwirkung mehr zu beobachten war. Der Petroleumäther wurde von dem dickflüssigen Reactionsproduct abgegossen und dieses durch kaltes Wasser oder besser durch Einwerfen von Eisstückchen zersetzt. Beim Behandeln mit Wasserdämpfen ging ein farbloses Oel über, welches durch Ausschütteln mit Aether vom überdestillirten Wasser getrennt wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether abgedampft und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Er bestand grösstentheils aus Petroläther und unangegriffenem Thiophen, jedoch lieferte der bei 145—155° übergehende Antheil bei wiederholter Fractionirung geringe Mengen eines constant bei 153—154° (corrig.) siedenden Oeles von intensivem Geruch.

Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes: 0.9695 bei 16° (das specifische Gewicht des Cumols ist bei 0°: 0.87976, bei 25°: 0.85870 [1]), das des Normalpropylthiophens 0.974 bei 16° [2]), sowie eine Schwefelbestimmung liessen es als Isopropylthiophen erkennen.

Charakteristisch ist das Verhalten des Isopropylthiophens bei der Laubenheimer'schen Reaction. Eine minimale Spur des Oels mit Phenanthrenchinon in Eisessiglösung gemischt, gab auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine intensive, schön violettrothe Färbung, die jedoch beim Versetzen mit Wasser oder auch beim Ausgiessen über Eisstückchen missfarben wurde; auch konnte alsdann der wässrigen Flüssigkeit durch Aether kein violetter Farbstoff entzogen werden. Hierdurch unterscheidet sich das Isopropylthiophen von allen anderen bisher dargestellten Homologen des Thiophens (mit normalen Seitenketten), indem die Färbung, welche diese mit Phenanthrenchinon in Eisessig auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zeigen, eine weniger ansehnliche ist und erst durch Vermischen mit Wasser Farbstoffe ausgeschieden werden, die sich in Aether mit tief violetter Farbe lösen.

---

[1]) Pisati und Paternò, Jahresber. 1874, 389.

[2]) V. Meyer und Kreis, diese Berichte XVII, 1561.

Die Ausbeute an Isopropylthiophen ist nach obigem Verfahren trotz der starken Verdünnung, in welcher die Einwirkung stattfindet, in Folge weitgehender Verharzung eine äusserst geringe.

Bestimmung des specifischen Gewichtes: Temperatur 16°C.
Gewicht des Wassers im Pyknometer 0.3996 g.
Gewicht der Substanz im Pyknometer 0.3874 g.
Specifisches Gewicht bei 16° 0.9695.

Schwefelbestimmung:

0.1770 g Substanz gaben 0.3244 g Baryumsulfat, entsprechend 0.04458 g = 25.20 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S \cdot CH(CH_3)_2$
S	25.20	25.40 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

142. K. Krekeler: Ueber Thiophenderivate mit tertiären Wasserstoffatomen in der Seitenkette.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Bisher waren Thiophenderivate mit tertiären Wasserstoffatomen in der Seitenkette überhaupt nicht bekannt. Um derartige Körper zu erhalten, wurde Isopropylthiophen darzustellen versucht. In Spuren wurde dasselbe nach der Fittig'schen Reaction zwar erhalten, aber die Ausbeute war so gering, dass von einer weiteren Untersuchung des Isopropylthiophens abgesehen wurde.

Auch hier zeigt sich vollkommene Analogie mit der Benzolreihe. Normalpropyl lässt sich nach der Fittig'schen Methode leicht und glatt, Isopropyl äusserst schwierig einführen.

Besser gelang es, aus Isobuttersäurechlorid und Thiophen nach der Friedel-Crafts'schen Reaction einen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_3SCOCH<^{CH_3}_{CH_3}$ zu erhalten. Meine Absicht war nun, die Richard Meyer'sche Regel, die Oxydation tertiärer Wasserstoff-Atome betreffend, an Thiophenderivaten zu prüfen. Aber es zeigte sich bei der Oxydation, dass sich das tertiäre Wasserstoff-Atom nicht in die Hydroxylgruppe überführen liess. Dies beruht wohl auf dem Umstande, dass ich einen Körper von nicht sauren Eigenschaften verwandte, während

R. Meyer die Oxydation mit isopropylirten Carbonsäuren und Sulfosäuren ausführte. Solche in der Thiophenreihe darzustellen, ist mir bisher nicht gelungen, doch setze ich darauf abzielende Versuche noch fort. In Folge des unerwarteten Resultates nahmen die Arbeiten zunächst eine andere Richtung, und sind im Folgenden die erhaltenen Resultate niedergelegt.

Isobutyrothiënon $C_4H_3SCOC_3H_7$.

Die Darstellung des Isobutyrothiënons geschah analog der des Acetothiënons aus Isobuttersäurechlorid und Thiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (diese Berichte XVII, 2643). Das Isobutyrothiënon bildet ein schweres, wasserhelles Oel, welches unzersetzt bei 232° (corr.) siedet.

Analyse:

0.1332 g Substanz gaben 0.2024 g Baryumsulfat = 0.02782 g Schwefel = 20.88 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_4H_3SCOC_3H_7$ 20.77 pCt. Schwefel.

Isobutyrothiënon und Hydroxylamin.

Isopropylthiënylacetoxim $C_4H_3SC(NOH)CH(CH_3)_2$.

Zur Charakterisirung des oben beschriebenen Körpers als Keton wurde nach Peter's Vorschrift (Berichte XVII, 2644) sein Acetoxim dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stellte das Acetoxim des Isobutyrothiënons schöne, weisse, perlmutterglänzende Blättchen dar, die bei 107—108° schmolzen.

Analyse:

0.3551 g Substanz gaben nach Dumas' Methode 0.02927 g Stickstoff = 8.24 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_4H_3SC(NOH)C_3H_7$ 8.29 pCt. Stickstoff.

Auch die Phenylhydrazinverbindung des Isobutyrothiënons wurde nach Peters Vorschrift dargestellt. Da dieselbe aber ein wenig charakteristisches Oel bildet, welches sich schon nach kurzer Zeit schwärzt und zersetzt, so wurde dieselbe nicht weiter untersucht.

Oxydation des Isobutyrothiënons.

Durch eine sehr gemässigte Oxydation der Verbindung $C_4H_3SCOCH(CH_3)_2$ durfte man vielleicht hoffen, das in derselben erhaltene tertiäre Wasserstoffatom[1]) der Seitenkette in die Hydroxylgruppe überzuführen, um so zu einem Ketonalkohol zu gelangen. Trotzdem je-

[1]) Richard Meyer, Ann. Chem. Pharm. 219, 234; 220, 1.

doch die Oxydation mit der berechneten Menge nur 0.3 pCt. Kaliumpermanganatlösung ganz in der Kälte vorgenommen wurde und auch ziemlich langsam verlief, konnte als Oxydationsproduct nur β-Thiophensäure, charakterisirt durch ihren Schmelzpunkt von 126.5°, nachgewiesen werden, während der grösste Theil des Ketons unverändert zurückgewonnen wurde. Auf diese Weise nicht zum Ziel gelangt, konnte man annehmen, dass durch die Einführung der Sulfogruppe in den Thiophenkern das Isobutyrothiënon für eine partielle Oxydation der Seitenkette zugänglicher gemacht würde. Aber bei dem bezüglichen Versuch verlief die Reaction ganz anders, wie im Folgenden näher ausgeführt werden wird.

Isobutyrothiënon und concentrirte Schwefelsäure.

Isobutyrothiënon löst sich in der Kälte mit violettrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Erwärmt man Isobutyrothiënon mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure nur ganz kurze Zeit auf einer kleinen Flamme, so tritt starker Geruch nach Buttersäure auf, und es beginnt sich schweflige Säure zu entwickeln. Verdünnt man das Reactionsgemisch jetzt sofort mit Eiswasser, so sieht man, dass alles Keton in Lösung gegangen ist. Die nachfolgende Untersuchung zeigte, dass die eingetretene Reaction nach folgender Gleichung verlaufen war:

$$C_4H_3SCOC_3H_7 + SO_4H_2 = C_4H_3SSO_3H + C_3H_7COOH.$$

Zugleich war ein Teil der gebildeten Thiophenmonosulfosäure in Thiophendisulfosäure übergeführt.

Die bei der Reaction gebildete Buttersäure wurde mit Wasserdampf von der Sulfosäure getrennt. Das aus derselben dargestellte Baryumsalz wurde in das Silbersalz übergeführt, und dieses lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0.1685 g trocknes Silbersalz gaben 0.0935 g Silber = 55.48 pCt. Silber.

II. 0.1412 g trocknes Silbersalz gaben 0.105 g Chlorsilber, entsprechend 0.0781 g Silber = 55.31 pCt. Silber.

Mittel: 55.39 pCt.

Berechnet für C_3H_7COOAg: 55.30 pCt. Silber.

Die Identität der erhaltenen Buttersäure mit der Isobuttersäure bewies das aus der freien Säure dargestellte Kalksalz, das in heissem Wasser viel löslicher war, als in kaltem. — Die erhaltene Sulfosäure wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, um überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und die Analyse des getrockneten Baryumsalzes ergab dann folgende Zahlen:

I. 0.138 g Substanz gaben 0.078 g Baryumsulfat, entsprechend 0.04583 g Baryum = 33.21 pCt. Baryum.

II. 0.1513 g Substanz gaben 0.085 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0499 g Baryum = 33.01 pCt. Baryum.

Mittel: 33.16 pCt. Baryum.

Da sich für $C_4H_2S(SO_3)_2Ba$ ein Baryumgehalt von 36.12 pCt., für $(C_4H_3SSO_3)_2Ba$ ein Baryumgehalt von 29.55 pCt. berechnet, so lag hier offenbar ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure des Thiophens vor. Die Destillation des Ammoniaksalzes obigen Säuregemisches lieferte Thiophen, welches an seinen charakteristischen Farbenreactionen erkannt wurde.

Um diese Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, wurde zunächst Propionylthiophen und Acetylbenzol in analoger Weise behandelt.

Propiothiënon, $C_4H_3SCOC_2H_5$.

Das Propiothiënon wurde in derselben Weise wie das Isobutyrothiënon aus Thiophen und Propionsäurechlorid dargestellt. Man erhielt auf diese Weise ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, das sich unzersetzt bei 228° (corr.) destilliren liess.

Analyse:

0.01703 g Substanz gaben 0.286 g Baryumsulfat = 0.03927 g Schwefel = 23.06 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_4H_3SCOC_2H_5$ 22.88 pCt. Schwefel.

Hydroxylamin und Propiothiënon.
Aethylthiënylacetoxim.

Das nach Peter's Vorschrift dargestellte Acetoxim des oben beschriebenen Propiothiënons lieferte eine in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 55—56°.

Analyse:

0.3047 g Substanz gaben nach Dumas' Methode 0.02768 g Stickstoff = 9.09 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_4H_3SC(NOH)C_2H_5$ 9.01 pCt. Stickstoff.

Die Phenylhydrazinverbindung des Propiothiënons stellt ein Oel vor, welches sich bald zersetzt und deshalb nicht näher untersucht wurde.

Oxydation des Propiothiënons.

Mit 0.3 pCt. alkalischer Kaliumpermanganatlösung in der Kälte oxydirt lieferte Propiothiënon als einziges Oxydationsproduct immer nur β-Thiophensäure.

Propiothiënon und concentrirte Schwefelsäure.

Die oben bei dem Isobuttersäureketon des Thiophens beschriebene Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure wurde hier bei dem Propiothiënon in ganz derselben Weise vorgenommen. Als Spaltungsproducte erhielt man β-Thiophensulfosäure und Propionsäure. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Silbersalzes der Propionsäure gab folgende Zahlen:

I. 0.1305 g Substanz gaben 0.0778 g Silber = 59.67 pCt. Silber.
II. 0.1567 g Substanz gaben 0.0925 g Silber = 59.66 pCt. Silber.

Mittel: 59.66 pCt.

Berechnet für C_2H_5COOAg 59.57 pCt. Silber.

Die gebildete Thiophensulfosäure wurde zunächst zur Entfernung der Schwefelsäure in das Baryumsalz, dies in das Natriumsalz übergeführt und daraus das Säurechlorid dargestellt. Das gereinigte Säurechlorid war durch seinen Schmelzpunkt von 43° und seinen Chlorgehalt als β-Thiophensulfochlorid charakterisirt.

Analyse:

0.2246 g Substanz gaben 0.177 g Chlorsilber = 0.0436 g Chlor = 19.45 pCt. Chlor.

Berechnet für $C_4H_3SSO_2Cl$ 19.40 pCt. Chlor.

Acetophenon und concentrirte Schwefelsäure.

Interessant war es zu untersuchen, ob die analogen Ketone der Benzolreihe dieselbe Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure erleiden, wie die oben beschriebenen Ketone des Thiophens. Um dies festzustellen, wurde Acetophenon mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Eine Einwirkung der Schwefelsäure fand erst nach kurzem Aufkochen derselben statt. Als Reactionsproducte wurden Benzoësäure, ausserdem Benzolsulfosäure erhalten. Eine Analyse des trockenen benzolsulfosauren Baryums ergab folgendes:

I. 0.272 g Substanz gaben 0.1355 g Baryumsulfat = 0.0796 g Baryum = 29.26 pCt. Baryum.

II. 0.2714 g Substanz gaben 0.135 g Baryumsulfat = 0.07933 g Baryum = 29.23 pCt. Baryum.

Berechnet für $(C_6H_5SO_3)_2Ba$ 30.34 pCt. Baryum.

Der Mindergehalt des sulfosauren Baryums an Baryum lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass neben der Benzolsulfosäure doch, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Acetophenonsulfosäure gebildet war.

Essigsäure konnte unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden. Es beruhte also die Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetophenon jedenfalls auf einer völligen Oxydation der Acetylgruppe, denn

Wasser zuführend konnte die Schwefelsäure nicht gewirkt haben, da sonst Grubengas hätte erhalten werden müssen, was aber nicht der Fall war.

Da auch Acetothiënon mit concentrirter Schwefelsäure glatt in Thiophensulfosäure und Essigsäure zerfällt, wie Hr. Brunswig nachgewiesen hat, so zeigen also die Ketone des Benzols und Thiophens ein völlig abweichendes Verhalten der Schwefelsäure gegenüber[1]).

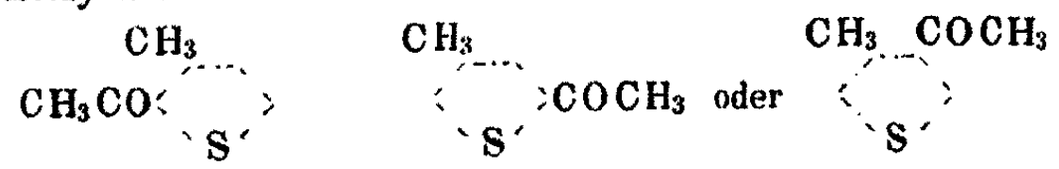
Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

143. R. Demuth: Ueber Acetyl- und Carboxylderivate des Thiophens.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

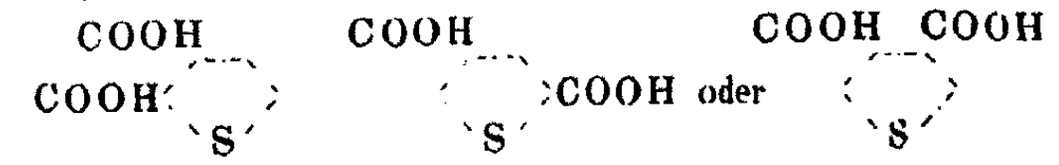
Meine Untersuchungen über Dicarbonsäuren des Thiophens fortsetzend, führte ich, wie bereits angegeben (diese Berichte XVIII, 17, 3025), γ-Methylthiophen durch Acetyliren in das entsprechende γ-Methylacetothiënon:



über. Letzteres, als schwach gelbliches Oel vom corrig. Siedepunkte 216° erhalten, hatte beim Oxydiren eine Monocarbonsäure von der Formel $C_4H_2S\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ und dem Schmelzpunkte 143° ergeben. Ich suchte nun zunächst zu erfahren, ob das γ-Methylacetothiënon sich direct zu einer Dicarbonsäure oxydiren lässt.

Oxydation des γ-Methylacetothiënons.

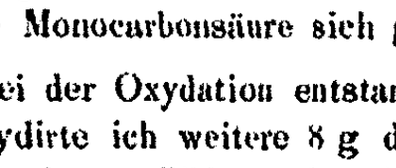
Vorauszusehen war, dass γ-Methylacetothiënon bei vollständiger Oxydation, falls eine solche möglich, zu einer Dicarbonsäure führen musste, deren Constitution



---

[1]) Nach Versuchen des Hrn. Schleicher geben unter gewissen Bedingungen die Ketone der Thiophenreihe neben Thiophensulfosäuren auch ketonartige Sulfosäuren. V. Meyer.

wäre, die also mit jener nunmehr auf 6 verschiedenen Wegen erhaltenen, einzig bekannten Thiophendicarbonsäure:



nicht identisch sein konnte.

Ich oxydirte 3 g des aus γ-Thiotolen dargestellten Ketons in alkalischer Lösung mit so viel Kaliumpermanganat, dass durch den abgegebenen Sauerstoff die Methyl- und die Acetylgruppe in Carboxylgruppen verwandelt werden konnten. Nach beendigter Oxydation wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether gut ausgeschüttelt. Die gesammten ätherischen Auszüge hinterliessen eine zum grössten Theile in Alkalien leicht lösliche Masse, welche zwischen Fliesspapier abgepresst einen constanten Schmelzpunkt nicht besass. Mit Thierkohle gereinigt und aus Wasser umkrystallisirt, erhielt ich sie in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Dieser niedrige Schmelzpunkt sprach für eine Monocarbonsäure, und die folgenden Analysen bestätigten, dass eine Thiotolenmonocarbonsäure, $C_4H_3S\begin{cases}CH_3\\COOH,\end{cases}$ entstanden war. Ich hatte also auch hier die auffällige Thatsache zu constatiren, dass, obgleich so viel Kaliumpermanganat angewandt worden als zur Bildung einer Dicarbonsäure erforderlich gewesen wäre, dennoch nur eine Monocarbonsäure sich gebildet hatte.

Um aber dieses bei der Oxydation entstandene Zwischenproduct näher zu studiren, oxydirte ich weitere 8 g des Ketons mit nur so viel Kaliumpermanganat als zur Bildung einer Monocarbonsäure erforderlich, indem ich also nur so viel Sauerstoff in Wirkung treten liess, als zur Umwandlung der Acetyl- in die Carboxylgruppe nöthig war. Die in derselben Weise wie bei den früheren Oxydationen erhaltenen ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Aethers eine schwach gelbliche Masse, welche ich behufs ihrer Reinigung in Ammoncarbonat löste und mit Thierkohle bis zum Farbloswerden kochte. Das Filtrat wurde mit wenig Aether ausgeschüttelt, um indifferente Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Abheben des Aethers wurde aus der alkalischen Lösung der Säure letztere durch verdünnte Salzsäure ausgeschieden. Sie fiel als voluminöses, schneeweisses Pulver aus, welches aus siedendem Wasser in langen farblosen Nadeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 144—145° lag.

Die Analysen bestätigten, dass eine Monocarbonsäure von der Formel $C_4H_2S\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ vorlag.

I.
Schwefelbestimmung.

0.1146 g Säure gaben nach Carius 0.1894 g Baryumsulfat = 0.0260 g Schwefel = 22.69 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$
S	22.69	22.53 pCt.

II.
Analyse des Silbersalzes.

Aus dem Ammonsalze der Säure wurde mittelst salpetersauren Silbers das Silbersalz in kurzen farblosen Prismen krystallisirt erhalten. Nach sorgfältigem Trocknen desselben unter Lichtabschluss gaben 0.1110 g 0.0635 g Chlorsilber = 0.0478 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S\begin{cases}CH_3\\COOAg\end{cases}$
Ag	43.07	43.37 pCt.

III.
Analyse des Kalksalzes.

0.2420 g des durch längeres Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit fein vertheiltem Kalkspath erhaltenen lufttrocknen Kalksalzes verloren beim allmählichen Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz (bei 140°) 0.0445 g = 18.39 pCt. Wasser, was einem Krystallwassergehalt von 4 Molekülen = 18.27 pCt. ziemlich genau entspricht.

Beim Abrauchen mit reiner concentrirter Schwefelsäure erhielt ich aus dem wasserfreien Salz

0.0819 g Calciumsulfat = 0.0241 g Calcium = 9.96 pCt. Calcium.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S\begin{cases}CH_3\\COO\end{cases}\!\!/\;Ca + 4\,aq.$ $C_4H_2S\begin{cases}COO\\CH_3\end{cases}\!\!\backslash$
H_2O	18.39	18.27 pCt.
Ca	9.96	10.15 »

Nachdem ich so das aus dem γ-Methylacetothiënon erhaltene Product als Methylmonocarbonsäure genügend charakterisirt hatte, versuchte ich nun auch die Methylgruppe in die Carboxylgruppe überzuführen, um so zu einer Dicarbonsäure zu gelangen.

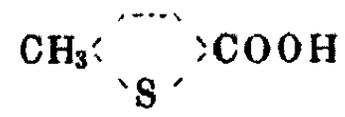
Oxydation der Thiotolenmonocarbonsäure.

Ein erster Oxydationsversuch, bei welchem genau die theoretische Menge Kaliumpermanganat angewandt wurde, die zur Umwandlung der Methyl- in die Carboxylgruppe nöthig ist, lieferte neben vielen harzigen Producten nur unveränderte Monocarbonsäure.

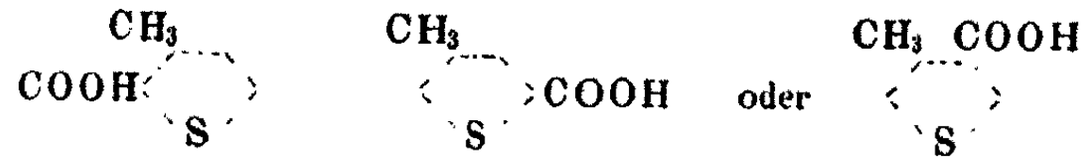
Darauf versuchte ich mit der doppelten Menge Kaliumpermanganat meinen Zweck zu erreichen. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhielt ich als Oxydationsproduct eine nur zum Theil in Alkalien lösliche Masse. Letztere befreite ich zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen von etwa unverändert gebliebener Monocarbonsäure, behandelte den Rückstand mit siedendem Wasser und filtrirte von der ungelöst gebliebenen Masse ab. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine äusserst geringe Menge schwach gelblich gefärbter Nadeln ab, welche vor 250° nicht schmolzen und beim weiteren Erhitzen sich unter theilweiser Sublimation zersetzten (bei ca. 270°). Ob das so erhaltene Product eine Dicarbonsäure war, konnte ich durch eine Analyse nicht feststellen, denn bei der Oxydation hatten sich viele harzigen Bestandtheile gebildet und ein grosser Theil der Monocarbonsäure war unverändert geblieben, so dass die Ausbeute an der vermuthlichen Dicarbonsäure zu gering war und es sich nicht lohnte in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

Immerhin konnte ich die Thatsache constatiren, dass die von mir erhaltene Methylmonocarbonsäure fast gar nicht oder höchstens in ganz geringen Spuren eine Dicarbonsäure liefert. Da nun Paal (diese Berichte XVIII, 13, 2254) angiebt, dass seine Thiotolenmonocarbonsäure beim Oxydiren sich ebenso verhält, so war es zunächst interessant zu erfahren, ob beide Methylmonocarbonsäuren identisch seien. Ich übersandte zu dem Zwecke Hrn. Dr. Paal etwas von meiner Thiotolenmonocarbonsäure, welche derselbe bereitwilligst mit der seinigen verglich, wofür ich ihm meinen Dank auszusprechen nicht versäumen will. Es stellte sich heraus, dass beide Säuren nicht identisch sind. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit, ihrer Krystallisation und ihres Verhaltens beim Sublimiren. Die Paal'sche ist äusserst leicht in kaltem und heissem Wasser löslich, krystallisirt daraus in derben Nadeln und sublimirt in langen, spiessigen Krystallen, während die meinige weniger leicht in Wasser löslich ist, in äusserst dünnen, fein verfilzten Nadeln krystallisirt und in gefiederten Nadeln sublimirt. Paal's Säure giebt (nach seiner gefl. Mittheilung) bei der Oxydation die Dicarbonsäure, während die meinige das oben geschilderte ganz andere Verhalten zeigt.

Damit und unter Berücksichtigung der ziemlich grossen Differenzen hinsichtlich der Schmelzpunkte ist es ziemlich wahrscheinlich, dass beide Säuren isomer sind, wie es nach der verschiedenartigen Entstehung auch der Fall sein muss, denn die Paal'sche Säure, aus Theerthioxen gewonnen, hat die Constitution:



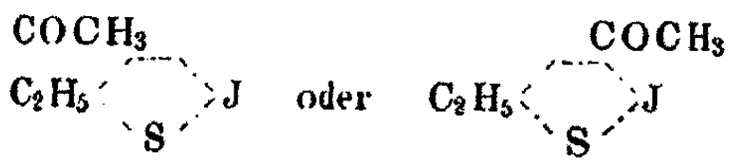
während der meinigen eine der Formeln:



zukommt.

Da ich in der angegebenen Weise zu einer Dicarbonsäure nicht gelangen konnte, so versuchte ich auf anderem Wege zum Ziel zu gelangen.

Vermittelst der Fittig'schen Synthese dargestelltes Aethylthiophen jodirte ich, wodurch beide β-Stellungen im Thiophenkern besetzt waren. Durch Acetyliren hoffte ich zu einem Keton zu gelangen von der Formel:



Dieses jodirte Aethylacetothiënon beabsichtigte ich weiter in eine Joddicarbonsäure durch vollständige Oxydation überzuführen, um schliesslich daraus durch Entjodiren zu einer Dicarbonsäure 1.2 oder 1.3 zu gelangen.

Acetylirung von Jodäthylthiophen.

10 g Jodäthylthiophen behandelte ich in Ligroïnlösung mit 5 g Acetylchlorid unter allmählichem Zusatze von 10 g Aluminiumchlorid. Während des Acetylirens schied sich viel Jod aus und ging in die Ligroïnlösung über.

Nach beendigter Reaction wurde der Petroläther abgegossen, die Aluminiumdoppelverbindung des Ketons unter gutem Kühlen durch Eiswasser zersetzt und aus der wässrigen Lösung durch Aether das freie Keton ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlösung, darauf mit Wasser gut gewaschen und dann abgehoben. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein hellbraunes, an der Luft sich dunkelfärbendes Oel von dem charakteristischen Geruche der Ketone. Das Oel zersetzte sich beim Fractioniren vollständig. Alle Versuche, dasselbe zu reinigen, waren ohne Erfolg, weil es sich äusserst leicht zersetzt. Es wurde daher direct analysirt.

Analyse des Jodäthylmethylacetothiënons.

0.2304 g Substanz gaben nach Carius 0.0718 g Jodsilber = 0.0388 g Jod = 16.84 pCt. Jod und

0.2836 g $BaSO_4$ = 0.0390 g Schwefel = 16.93 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\J\\COCH_3\end{cases}$
J	16.84	45.36 pCt.
S	16.93	11.43 »

Dass die Analyse wie auch eine zweite von der theoretischen Forderung so bedeutend abweichende Zahlenwerthe ergab, war nicht auffällig, denn, wie bereits erwähnt, hatte sich beim Acetyliren viel Jod ausgeschieden, und es war anzunehmen, dass die Acetylgruppe an Stelle des Jods in die β-Stellung eingetreten war, wie ja die Acetylgruppe stets diese Stellung zu bevorzugen scheint. Es war demnach ein Gemisch entstanden von

$$C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\J\\COCH_3\end{cases} \quad \text{und} \quad C_4H_2S\begin{cases}C_2H_5\\COCH_3\end{cases}$$

und zwar ungefähr in dem Verhältnisse 3 : 5, woraus ersichtlich, dass die Acetylgruppe zum grössten Theil in die β-Stellung eingetreten ist, daraus das Jod verdrängt hat, so dass sich das jodirte Aethylmethylacetothiënon also in weit geringerer Menge gebildet hat.

Immerhin schien es möglich, dass ein entsprechendes Bromketon beständiger und leicht rein zu erhalten sei. Aus diesem Grunde versuchte ich eine Verbindung darzustellen, der die Formel $C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\Br\\COCH_3\end{cases}$ zukäme, ausgehend von Monobromäthylthiophen.

Da nach Angaben Bonz's (diese Berichte XVIII, 5, 549) Aethylthiophen sich beim Bromiren sofort in das Di- und Tribromäthylthiophen verwandelt, so versuchte ich unter anderen Verhältnissen zu dieser Verbindung zu gelangen, was mir, wie die Analysen zeigten, auch gelang.

Darstellung von Monobromäthylthiophen.

Auf 6 g Aethylthiophen nahm ich ca. 9 g Brom, brachte ersteres in einen kleinen Scheidetrichter und schüttelte in einem Reagensröhrchen das Brom gut mit Wasser, goss dann die gesättigte Bromwasserlösung zu dem Aethylthiophen und schüttelte beide Lösungen langsam durcheinander, um eine Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden. War das Bromwasser farblos geworden, so wurde es aus dem Scheidetrichter vorsichtig zu dem vorher ungelöst gebliebenen Brom zurückgegossen, damit geschüttelt, dann die gesättigte Bromwasserlösung wieder mit dem Aethylthiophen vereinigt und in dieser Weise fortgefahren, bis alles Brom in die wässrige Lösung übergegangen war und sich mit dem Aethylthiophen umgesetzt hatte. Auf die angegebene Weise lässt sich Aethylthiophen, wenn in kleinen Mengen angewandt,

leicht in Monobromäthylthiophen überführen. Allerdings entstand daneben stets etwas festes Tribromäthylthiophen, von dem es aber leicht getrennt werden konnte. Zur weiteren Reinigung wurde das Monobromäthylthiophen in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxyd einige Zeit gekocht, um etwa entstandene Additionsproducte zu zerstören, darauf die Lösung in Wasser gegossen und das als schwach gelbliches Oel sich ausscheidende Monobromäthylthiophen abgehoben und fractionirt; es zeigte den (uncorr.) Siedepunkt 195°, jedoch zersetzte es sich beim Sieden zum Theil.

Die Analyse bestätigte, dass ziemlich reines Monobromäthylthiophen vorlag.

Analyse des Monobromäthylthiophens.

0.17945 g gaben nach Carius 0.2179 g $BaSO_4$ = 0.0298 g Schwefel = 16.66 pCt. Schwefel und

0.1786 g Bromsilber = 0.0760 g Brom = 42.35 pCt. Brom.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S\{^{C_2H_5}_{Br}$
S	16.66	16.76 pCt.
Br	42.35	41.88 »

Acetylirung des Monobromäthylthiophens.

Dieselbe geschah in derselben Weise, wie für Monojodäthylthiophen oben angegeben.

Aber auch hier wurde Brom in grosser Menge ausgeschieden, und als Keton erhielt ich ebenfalls ein braunes Oel von charakteristischem Geruche und denselben Eigenschaften, wie oben für das Monojodäthylmethylacetothiënon angegeben. Ohne es zu fractioniren (wegen seiner allzu leichten Zersetzlichkeit) wurde es analysirt.

Analyse des bromirten Aethylmethylacetothiënons.

0.1636 g gaben nach Carius

0.1852 g Baryumsulfat = 0.0254 g Schwefel = 15.52 pCt. Schwefel und

0.0830 g Bromsilber = 0.0353 g Brom = 21.58 pCt. Brom,

was der Theorie absolut nicht entsprach, denn die Formel

$$C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\Br\\COCH_3\end{cases}$$

verlangt 34.34 pCt. Brom und 13.73 pCt. Schwefel.

Eine zweite Analyse gab ziemlich genau dasselbe Resultat. Es scheint also auch hier ein Gemisch sich beim Acetyliren gebildet zu haben aus

$$C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\Br\\COCH_3\end{cases} \quad \text{und} \quad C_4H_2S\begin{cases}C_2H_5\\COCH_3\end{cases}$$

und zwar ungefähr im Verhältnisse von 5 : 4.

Auch hier tritt uns die grosse Neigung der Acetylgruppe entgegen, die β-Stellung einzunehmen; hervorheben will ich noch, dass durch die Acetylgruppe weit mehr Jod als Brom verdrängt worden ist, wie aus den beiden entsprechenden Analysen hervorgeht.

Obgleich ich das Jod- und Bromketon nicht in reinem Zustande isoliren konnte, so versuchte ich dieselben dennoch zu oxydiren, in der Hoffnung, dass vielleicht eine Trennung der Oxydationsproducte möglich sei, denn, falls meine Annahme richtig, dass beim Acetyliren sich ein Gemisch der zwei Verbindungen

$$C_4HS\begin{cases}C_2H_5 & (\beta)\\CO\cdots CH_3 & (\gamma)\\J(Br) & (\beta)\end{cases} \quad \text{und} \quad C_4H_2S\begin{cases}COCH_3 & (\beta)\\C_2H_5 & (\beta)\end{cases}$$

gebildet hätte, so musste ja beim vollständigen Oxydiren auch das Gemisch einer jodirten und jodfreien, resp. das einer bromirten und bromfreien Dicarbonsäure entstehen.

Oxydation des (unreinen) Jodäthylmethylacetothiënons.

Mit einem Gemische, bestehend aus 9 g Kaliumpermanganat, gelöst in 450 g Wasser, und 18 g Natriumhydroxyd, gelöst in 180 g Wasser, wurden 2 g Keton oxydirt, so dass die Aethyl- und Acetylgruppe zu Carboxylgruppen oxydirt werden konnten. Nachdem die Oxydation beendet, wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert, dann vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat mit Aether gut ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterliessen eine gelbliche, in Alkalien leicht lösliche Masse, die aber aus keinem Lösungsmittel in krystallisirter Form erhalten werden konnte. Bis über 250° erhitzt schmolz sie nicht, bräunte sich aber bei ca. 150—170°.

Um mir einigermaassen über die Zusammensetzung dieses Productes Klarheit zu verschaffen, analysirte ich dasselbe, nachdem es durch Kochen mit Thierkohle u. s. w. gereinigt worden war.

Analyse des aus dem Jodketon entstandenen Oxydationsproductes.

0.2145 g gaben nach Carius

0.3054 g Baryumsulfat = 0.0419 g Schwefel = 15.50 pCt. Schwefel und

0.0196 g Jodsilber = 0.0106 g Jod = 4.93 pCt. Jod.

Oxydation des Bromketons.

Auf 10.3 g wandte ich 50 g Kaliumpermanganat, gelöst in 2500 g Wasser, und 100 g Natriumhydroxyd, gelöst in 1000 g Wasser, an. In derselben Weise wie vorher erhielt ich aus den ätherischen Auszügen eine gelbliche, in Alkalien leicht lösliche Masse, welche hinsichtlich des Schmelzpunktes dem jodirten Oxydationsproducte ähnlich war.

Die Analyse ergab für 0.1178 g Substanz 0.1670 g Baryumsulfat = 0.0229 g Schwefel = 19.44 pCt. Schwefel und 0.0110 g Bromsilber = 0.0047 g Brom = 4.02 pCt. Brom.

Da die Analysen auf keine der Säuren passen, welche etwa beim Oxydiren entstehen konnten, wie:

$C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\Br\\COOH\end{cases}$ resp. $C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\J\\COOH\end{cases}$

$C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\Br\\CO.COOH\end{cases}$ » $C_4HS\begin{cases}C_2H_5\\J\\CO.COOH\end{cases}$

$C_4HS\begin{cases}COOH\\Br\\COOH\end{cases}$ » $C_4HS\begin{cases}COOH\\Br\\COOH\end{cases}$

so versuchte ich zunächst, die erhaltenen Säuren zu entjoden resp. entbromen, in der Hoffnung, dass die halogenfreien Säuren sich als solche oder als Salze oder Ester charakterisiren liessen.

Obige Analysen lassen immerhin das Eine wieder erkennen, dass die Jod und Brom haltenden Säuren beim Oxydiren grösstentheils zerstört worden, was um so interessanter in diesem Falle ist, als die von Gattermann und Römer (in diesem Hefte) beschriebenen Jod- und Brom-Acetothiënone sich glatt zu halogenirten Thiophenmonocarbonsäuren oxydiren lassen.

Reduction der jodirten und bromirten Säuren.

In alkalischer Lösung wurde jede für sich mit 5proc. Natriumamalgam so lange behandelt, bis alles Jod resp. Brom entfernt war. Dann wurde vom Quecksilber abfiltrirt, angesäuert und mit Aether

ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine weisse Masse, von der ich durch längeres Behandeln mit Wasserdämpfen die etwa entstandenen Monocarbonsäuren trennte.

Um zu erkennen, ob die bekannte Dicarbonsäure entstanden sei, lag es am nächsten, die Ester der entbromten und entjodirten Säuren darzustellen.

Beide halogenfreie Säuren, in die Silbersalze übergeführt und mit Methyl- resp. Aethyljodid längere Zeit auf dem Wasserbade behandelt, gaben in gleicher Weise den in den charakteristischen derben Krystallen krystallisirenden Dimethylester vom Schmelzpunkt 149—150° und den in Blättchen krystallisirenden Diäthylester vom Schmelzpunkt 49°, wodurch sichergestellt wurde, dass die einzige bis jetzt bekannte Dicarbonsäure auch hier wieder entstanden war.

Die Untersuchungen zur Gewinnung von Dicarbonsäuren werden fortgesetzt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

144. Ludwig Gattermann und Melchior Römer: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf halogensubstituirte Thiophene.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Acetylchlorid auf halogensubstituirte Thiophene wurden anfänglich in der Absicht, zu α- oder γ-Thiophensäure zu gelangen, unternommen.

Ausgehend von der sehr wahrscheinlichen, aber nicht bewiesenen Annahme, dass auch das zweite Bromatom des Dibromthiophens, wie das erste, die β-Stellung einnehme, hofften wir, die Acetylgruppe an einem der beiden, noch freien Plätze einführen zu können, um dann aus dem so erhaltenen Dibromacetothienon durch Oxydation und darauf folgende Entbromung zur α- oder γ-Thiophensäure zu gelangen. Unsere Erwartungen erfüllten sich jedoch nicht, da die Acetylgruppe nicht an die Stelle eines Wasserstoffatomes, sondern — auffallender Weise — an die eines Bromatoms tritt. Die weitere Untersuchung lehrte ein sehr verschiedenartiges Verhalten der halogenirten Thiophene gegen Acetylchlorid kennen, wie die folgenden Mittheilungen zeigen werden.

Acetylirung des Dibromthiophens.

In ein Gemisch von 20 g Dibromthiophen, 9 g Acetylchlorid und 40 g Ligroïn werden allmählich unter häufigem Umschütteln 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Ströme von Chlor- und Bromwasserstoff entweichen und am Boden des Gefässes setzt sich eine braunschwarze, schmierige Masse ab. Nachdem man nach Beendigung der Operation das Reactionsgemisch noch eine Stunde sich selbst überlassen hat, giesst man die farblose Petrolätherschicht von der unteren schwarzen Masse ab und versetzt letztere vorsichtig und unter guter Kühlung mit kleinen Portionen Wasser. Unter heftigem Zischen löst dieses das Aluminiumchlorid auf und unter der wässerigen Schicht sammelt sich ein dunkles Oel, das eigentliche Reactionsproduct, an. Nach kurzer Zeit erstarrt dieses zu kleinen Nadeln, die in eine etwas harzige Masse eingebettet sind und von dieser durch Abpressen auf porösen Thonplatten leicht befreit werden können. Aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, erhält man den Körper in derben, farblosen Nadeln. Eine Analyse ergab, dass Monobromacetothiënon entstanden war.

0.1602 g Substanz gaben 0.1856 g $BaSO_4$ und 0.1476 g AgBr.

Ber. für $C_4H_2S<^{Br}_{OC.CH_3}$		Gefunden
S	15.61	15.92 pCt.
Br	39.13	39.04 »

Bromacetothiënon ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, schwieriger in kaltem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in derben, farblosen Nadeln, die bei vollkommener Reinheit stark lichtbrechend sind. Mit Wasserdampf ist es sehr leicht flüchtig, so dass, falls eine Trennung des Rohproductes von den harzigen Nebenproducten durch Abpressen nicht zu ermöglichen ist, man durch Destillation mit Wasserdampf das Keton sehr rein erhält. Es verleiht sowohl den Wasser- wie den Alkoholdämpfen einen intensiv aromatischen Geruch, der ausserordentlich lange haftet. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt bei 94°.

Bei der Reaction ist demnach ein Bromatom aus dem Molekül verdrängt, und das Dibromthiophen in ein Monobromketon verwandelt worden.

Phenylhydrazid des Bromacetothiënons.

Zur näheren Charakterisirung führten wir das Bromketon auf folgende Weise in sein Hydrazid über. 0.5 g Keton, 0.5 g salzsaures Phenylhydrazin und 0.4 g geschmolzenes Natriumacetat wurden mit ca. 3 ccm Wasser versetzt und im Wasserbade erwärmt. Die anfangs

dickflüssige Masse wurde allmählich fester und nach Verlauf einer halben Stunde erstarrte sie vollkommen. Aus Alkohol, in dem sie selbst in der Wärme schwer, in der Kälte fast unlöslich ist, erhält man die Verbindung in schwach gelb gefärbten Tafeln, welche bei 122° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1915 g Substanz gaben bei 21° C. und 743 mm B. 17 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_4H_2S<^{Br}_{C---CH_3}$ $\|$ $N_2HC_6H_5$		Gefunden
N	9.49	9.87 pCt.

Oxydation des Bromacetothiënons.

Zu einer Lösung von 19 g Kaliumpermanganat und 35 g Natron in 800 ccm Wasser wurden 9 g des Bromketons gesetzt. Nach etwa 24 Stunden war die violette Lösung in eine grüne übergegangen, und da die Oxydation sich in der Kälte nicht vollenden wollte, wurde dieselbe durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade erzwungen. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte farblose Lösung wurde zur Entfernung des in Wasser nicht ganz unlöslichen unveränderten Ketons mit Aether ausgeschüttelt und dann zur Gewinnung der Bromthiophensäure mit Salzsäure angesäuert und nochmals ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches bald strahlig krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wurde dieses in verdünntem Ammoniak gelöst, dann mit Thierkohle einige Zeit gekocht und schliesslich aus dem Ammonsalze wieder die freie Säure, jetzt in farblosem Zustande, abgeschieden. Die so gewonnene Säure ist jedoch noch nicht einheitlich; denn krystallisirt man sie aus Wasser um, so scheiden sich anfangs lange, farblose Nadeln ab, denen sich aber später undurchsichtige Flocken beigesellen. Eine Trennung beider Säuren ist jedoch leicht dadurch herbeizuführen, dass, sowie die letzteren sich abzuscheiden beginnen, man die Krystalle an der Saugpumpe von der Flüssigkeit trennt, worauf man durch eine nochmalige Krystallisation erstere vollkommen rein erhält. Eine Analyse ergab:

0.1379 g Substanz gaben 0.1255 g AgBr und 0.1580 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_4H_2S<^{Br}_{COOH}$		Gefunden
Br	38.64	38.72 pCt.
S	15.46	15.75 »

Bromthiophensäure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, so dass man sie am vortheilhaftesten aus Wasser, in dem sie in der Wärme mässig leicht, in der Kälte fast unlöslich ist, umkrystallisirt. Sie bildet dann glänzende Nadeln, die in reinem Zustande farblos,

meistens jedoch schwach gelblich gefärbt sind. Die Säure sublimirt äusserst leicht in farblosen, perlmutterglänzenden Spiessen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 139.5°.

Die bei der Oxydation neben der eben beschriebenen Bromthiophensäure in untergeordneter Menge auftretenden weissen Flocken haben wir nicht näher untersucht, da sie einerseits in zu geringer Menge entstehen und andererseits nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnten. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass sie die Oxydationszwischenproducte, vornehmlich wohl Bromthiënylglyoxylsäure enthalten.

Acetylirung des Monobromthiophens.

Nach Analogie der oben beschriebenen Acetylirung des Dibromthiophens stand zu erwarten, dass unter den gleichen Umständen aus Monobromthiophen das bekannte β-Acetothiënon entstehen würde. Allein auffallender Weise war dies nicht der Fall, denn die Acetylgruppe trat an Stelle eines der Wasserstoffatome, und zwar entstand das gleiche Bromketon wie aus Dibromthiophen. Die Acetylirung kann entweder in der oben beschriebenen Weise vorgenommen werden oder man verfährt nach der folgenden, ausserordentlich günstige Resultate ergebenden Methode: Zu einem Gemisch von 10 g Aluminiumchlorid und 30 g Petroläther lässt man allmählich unter häufigem Umschütteln ein Gemisch von 5 g Bromthiophen, 3 g Acetylchlorid und 15 g Petroläther aus einem Tropftrichter hinzufliessen. Die Erscheinungen sind die gleichen wie oben beschrieben. Unter heftiger Salzsäureentwickelung verwandelt sich das Aluminiumchlorid in eine schwarze Masse, aus der in gleicher Weise das reine Keton erhalten wird. Dasselbe erwies sich in seinen gesammten Eigenschaften mit dem aus Dibromthiophen erhaltenen identisch.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Tribromthiophen.

Wir liessen dann in gleicher Weise Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Tribromthiophen einwirken, jedoch waren die Erscheinungen, die dabei auftraten, durchaus andere als in den vorhergehenden Fällen. Nur eine schwache Gasentwickelung trat beim Hinzufügen des Aluminiumchlorids ein, und neben viel unverändertem Tribromthiophen erhielten wir nur geringe Mengen Tetrabromthiophen, welche einem durch die Gegenwart des Aluminiumchlorids veranlassten Austausche eines Brom- und Wasserstoffatomes ihre Entstehung verdankten. In ähnlicher Weise hat v. Dumreicher aus Monobrombenzol und Aluminiumchlorid Benzol und Dibrombenzol erhalten.

Acetylirung von Di- und Monojodthiophen.

In der gleichen Weise, wie bei den entsprechenden Bromverbindungen beschrieben, unterwarfen wir Mono- und Dijodthiophen einer Acetylirung, und zwar gelangten folgende Mengenverhältnisse zur Anwendung:

10 g Dijodthiophen, 3 g Acetylchlorid, 6 g Aluminiumchlorid, 30 g Petroläther und 10 g Monojodthiophen, 5 g Acetylchlorid, 10 g Aluminiumchlorid, 30 g Petroläther.

Die Reaction verläuft bei den Jodverbindungen noch leichter als bei den Bromverbindungen und zwar scheidet sich dabei freies Jod ab, weshalb man bei der Reinigung des Rohketones zweckmässig jenes zunächst durch schweflige Säure entfernt, um dann durch Abpressen auf Thonplatten oder durch Destillation mit Wasserdampf das Keton zu gewinnen. Auch hier tritt wie bei den Bromthiophenen die Erscheinung auf, dass die Acetylgruppe im Dijodthiophen ein Jodatom, im Monojodthiophen jedoch ein Wasserstoffatom substituirt, und dass in beiden Fällen das gleiche Monojodacetothiënon entsteht. Dasselbe zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Bromketon und krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. Auch mit Wasserdampf ist es sehr leicht flüchtig und zeigt dann jenen intensiven aromatischen Geruch wie das Bromketon. Eine Analyse ergab:

0.1200 g Substanz gaben 0.1122 g AgJ und 0.1126 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_4H_3S{<}^{J}_{OC.CH_3}$		Gefunden
J	50.39	50.51 pCt.
S	12.69	12.90 »

Phenylhydrazid des Jodacetothiënons.

Phenylhydrazin wirkt schon bei kurzem Erhitzen im Wasserbade leicht auf Jodacetothiënon ein. Erhitzt man 0.5 g Jodketon, 0.5 g salzsaures Phenylhydrazin, 0.4 g geschmolzenes Natriumacetat mit 3 ccm Wasser etwa ½ Stunde im Wasserbade, so erstarrt die anfangs halbflüssige Masse zu einem harten Kuchen. Aus Alkohol, in dem das Hydrazid selbst in der Wärme ziemlich schwierig löslich ist, erhält man den Körper in gelben Tafeln, die bei 134° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.2005 g Substanz gaben bei 18° C. und 730 mm Barom. 15.2 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_4H_2S{<}^{J}_{C\,\cdots\,CH_3}$ $\;\|\;N\cdots NHC_6H_5$		Gefunden
N	8.19	8.40 pCt.

Oxydation des Jodacetothiënons.

Zur Oxydation des Jodacetothiënons, welche genau wie die des Bromketons verläuft, wandten wir folgende Mengenverhältnisse an:

22 g Kaliumpermanganat, 40 g Natron, 1 L Wasser auf 11 g Jodacetothiënon.

Sehr charakteristisch ist für die Jodthiophensäure, dass sie ein schwerlösliches Ammoniumsalz bildet, welches sich zur Reinigung der rohen Säure vortrefflich eignet. Aus Wasser, in dem es selbst in der Hitze mässig leicht löslich ist, krystallisirt es in derben, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Eine Ammoniakbestimmung ergab:

0.3018 g Substanz gaben 0.2368 g Platinsalmiak.

Ber. für $C_4H_2S<^{J}_{COONH_4}$		Gefunden
NH_4	6.64	6.34 pCt.

Die aus dem Ammonsalz abgeschiedene Säure krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 131° schmelzen und leicht in schönen, glänzenden Tafeln sublimiren. Ihre Analyse ergab:

0.0803 g Substanz gaben 0.0747 g AgJ und 0.0753 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_4H_2S<^{J}_{COOH}$		Gefunden
J	50.00	50.22 pCt.
S	12.59	12.80 »

Auch bei dieser Oxydation erhält man in geringen Mengen die Oxydationszwischenproducte, die jedoch durch die Bildung des Ammonsalzes der Jodthiophensäure leicht von dieser getrennt werden können.

Acetylirung des Monochlorthiophens.

Nach einer der oben beschriebenen Methoden wurden 5 g Chlorthiophen, 3 g Acetylchlorid, 5 g Aluminiumchlorid und 30 g Petroläther mit einander in Reaction gebracht. Unter heftiger Salzsäureentwickelung traten genau die gleichen Erscheinungen wie oben beschrieben ein. Da der Schmelzpunkt des Chloracetothiënons verhältnissmässig niedrig liegt, so ist das Rohproduct in den meisten Fällen nicht zum Erstarren zu bringen, weshalb man zur Reingewinnung des Ketons seine Zuflucht zu der Destillation im Wasserdampfstrome nehmen muss. Es geht dabei mit grosser Leichtigkeit ein farbloses Oel über, welches zu prächtigen, grossen, rhombischen Krystallen erstarrt. Aus Alkohol und Aether, in denen das Keton leicht löslich ist, erhält man es in farblosen Tafeln, die bei 52° schmelzen. Eine Analyse ergab:

0.1602 g Substanz gaben 0.2323 g $BaSO_4$ und 0.1438 g AgCl.

Ber. für $C_4H_2S<^{Cl}_{OC.CH_3}$		Gefunden
S	19.93	19.94 pCt.
Cl	22.11	22.19 »

Phenylhydrazid des Chloracetothiënons.

Erhitzt man 2 Theile Chlorketon, 2 Theile salzsaures Phenylhydrazin, 1 Theil Natriumacetat mit 3 ccm Wasser einige Zeit im Wasserbade, so erhält man einen festen Körper, welcher aus Alkohol, in dem er in der Hitze mässig leicht löslich ist, in goldgelben Tafeln krystallisirt und bei 108° unter Zersetzung schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1168 g Substanz gaben bei 17° C. und 750.4 mm B. 11.25 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_4H_2S<^{Cl}_{C---CH_3}$ (=) $N---NHC_6H_5$		Gefunden
N	11.17	11.03 pCt.

Oxydation des Chloracetothiënons.

Auch diese verläuft durchaus der des Brom- und Jodketons entsprechend. Zur Anwendung gelangten hier die folgenden Verhältnisse: 3 g Chlorketon, 8 g Kaliumpermanganat, 12 g Natron und 300 ccm Wasser. Die Chlorthiophensäure krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nadeln, die bei 140° schmelzen und leicht in schönen Spiessen sublimiren. Eine Chlor- und Schwefelbestimmung ergab:

0.0660 g Substanz gaben 0.0581 g AgCl und 0.0889 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_4H_2S<^{Cl}_{COOH}$		Gefunden
Cl	21.84	21.75 pCt.
S	19.69	20.00 »

Einwirkung von Acetylchlorid auf Dichlorthiophen.

Verfährt man mit Dichlorthiophen genau wie oben für Dibrom- und Dijodthiophen beschrieben, so tritt ebenfalls eine Salzsäureentwickelung ein. Es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, aus den Reactionsproducten grössere Mengen des Ketons zu isoliren. Nur der charakteristische Geruch hat uns die Gegenwart desselben zu erkennen gegeben.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorstehenden Mittheilung sind demnach die folgenden:

1. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Monochlor-, Brom- und Jodthiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid tritt in ganz normaler Weise die Friedel-Crafts'sche Reaction ein, indem die Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes tritt. Bemerkenswerth ist nur, dass die Acetylgruppe das gleiche Wasserstoffatom substituirt wie das zweite Bromatom des Dibromthiophens; denn nur in diesem Falle können die beiden, aus dem Monosubstitutionsproduct einerseits und dem Disubstitutionsproduct andererseits, erhaltenen Ketone identisch sein.

2. Bei der Einwirkung auf disubstituirte Thiophene entstehen nicht, wie zu erwarten war, disubstituirte Ketone, sondern nur monosubstituirte. Es ist also die Acetylgruppe an die Stelle eines der beiden Halogenatome getreten, so dass die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\text{z. B. } C_4H_2S\begin{cases}Br\\Br\end{cases} + ClOC.CH_3 = C_4H_2S\begin{cases}Br\\OC.CH_3\end{cases} + BrCl.$$

Die Entstehung des Chlorbroms, resp. des Chlorjodes giebt noch Veranlassung zu verschiedenen Nebenreactionen, indem sich Gemische von noch höher substituirten Thiophenen mit zum Theil gemischten Substituenden bilden, die jedoch einestheils wegen der geringen Mengen, in denen sie uns zur Verfügung standen, andererseits wegen ihrer complexen Natur nicht näher untersucht wurden. Zu beachten ist hierbei, dass das Jod am leichtesten, schon schwieriger das Brom, und äusserst schwierig das Chlor durch Acetyl substituirt wird.

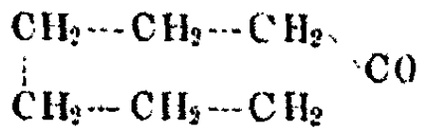
Schliesslich bemerken wir noch, dass es uns nicht gelungen ist, auf gleiche Weise aus dem *p*-Dibrombenzol ein Bromacetophenon zu gewinnen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

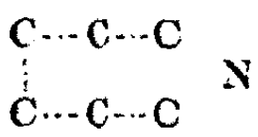
145. W. Mansfeld: Ueber die Bildung sogenannter geschlossener Moleküle und einige Verbindungen des Diäthylendisulfids.

(Eingegangen am 13. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Von geschlossenen Atomketten oder Ringen sind bisher in grösserer Zahl nur solche mit 3, 4, 5 oder 6 Gliedern bekannt, wenn man von Doppelringen absieht, wie sie im Anthracen und Acridin vorkommen. Glieder mit 7 Ringen scheinen bislang nur in 2 Fällen beobachtet zu sein, nämlich beim Suberon



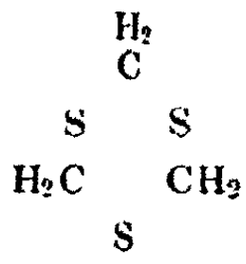
und E. Fischer's Aethylcarboazostyril, welches einen Complex



enthält.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich versucht, ob es nicht möglich sei, Ringe von grösserer Gliederzahl darzustellen, und dieselben auf ihre Beständigkeit zu prüfen.

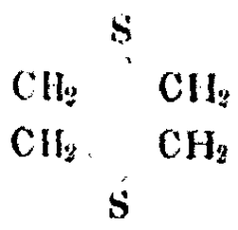
Lässt man alkoholisches Schwefelnatrium auf Methylenjodid einwirken, so findet bekanntlich Umsetzung nach der Gleichung statt: $CH_2S + Na_2S = 2NaJ + CH_2S$. Wie A. W. Hofmann indessen bewiesen, hat das Methylensulfid ein Molekulargewicht, welches dreimal so gross ist, als die Formel CH_2S angiebt. Die Verbindung ist durch die Structurformel



auszudrücken und ihr Molekül besteht aus einem sechsgliedrigen Ringe. Wenn man nun mit Schwefelnatrium Verbindungen in Reaction bringt, welche an Stelle des Methylens Radicale, die aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehen, enthalten, so sollte man zu geschlossenen Molekülen complicirterer Form gelangen. — Lässt man Aethylenbromid auf Schwefelnatrium in Alkohollösung wirken, so erhält man gemäss der Gleichung Aethylensulfid: $C_2H_4Br_2 + Na_2S = 2NaBr + C_2H_4S$. — Nach den Untersuchungen von Husemann[1]) hat auch dieser Körper ein höheres Molekulargewicht, und zwar ergiebt die gefundene Dampf-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 126, 280.

dichte ein doppelt so grosses, als der Formel C_2H_4S entspricht. Das Structurschema für den Körper ist demnach



Auch hier ist, wie beim Methylen, ein Ring von nur 6 Gliedern entstanden.

Der Bildung des Diäthylendisulfids geht indessen diejenige einer complicirteren Verbindung voraus. Husemann constatirte, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Schwefelnatrium nicht sofort Diäthylendisulfid entsteht, sondern sich zunächst ein Zwischenproduct bildet, welches erst durch Erhitzen in das Disulfid verwandelt wird. Husemann war der Ansicht, dass das erste Product der Reaction die einfache Formel C_2H_4S haben müsse und sich beim Erhitzen zu $C_4H_8S_2$ polymerisire. Das ganze chemische Verhalten der erst gebildeten Substanz widerspricht indessen dieser Annahme.

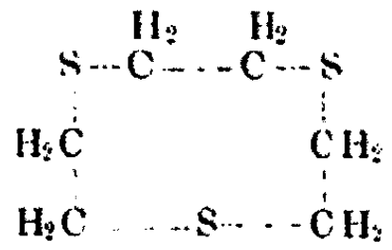
Lässt man Aethylenbromid und alkoholisches Schwefelnatrium zu gleichen Molekülen auf einander einwirken, so geht die Reaction, nachdem dieselbe durch Erwärmen eingeleitet, ziemlich heftig ohne weitere Wärmezufuhr von statten. Es entsteht ein weisser amorpher Körper, welcher durch Waschen mit Wasser von dem gebildeten Bromnatrium befreit wird. Derselbe hat den Schmelzpunkt 145°, ist unlöslich in Alkohol, Aether und den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, und nicht flüchtig. Die Analyse bestätigte die Formel C_2H_4S.

0.1081 g der Substanz gaben im geschlossenen Rohr mit Salpetersäure oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt 0.4223 g $BaSO_4$ = 53.65 pCt. Schwefel; berechnet 53.33 pCt. Schwefel.

Hätte der Körper die von Husemann angenommene einfache Formel, so widerspräche derselbe der in der organischen Chemie allgemein bestätigten Regel, dass von Körpern ähnlicher Constitution der einfacher zusammengesetzte auch der leichter schmelzende, leichter verdampfende und leichter lösliche ist. Die in allen Lösungsmitteln fast unlösliche, nicht flüchtige Muttersubstanz des isomeren Diäthylendisulfids muss daher ein grösseres Molekulargewicht haben, als Husemann annimmt. Es muss, da der Körper wie das Diäthylendisulfid nur die Gruppen Aethylen und Schwefel enthält, das letztere aber dieselben zweimal besitzt, diese Gruppen mindestens dreimal enthalten. Dieser Schluss erscheint auch deshalb gerechtfertigt, weil der fragliche Körper in Bildungsweise und Eigenschaften vollkommen dem aus Methylenjodid entstehenden niederen Homologen analog ist, für welches, wie schon erwähnt, die Formel $(CH_2)_3S_3$ nachgewiesen ist. Diese Analogie

der Bildungsweisen wird nun freilich in Frage gestellt durch Husemann, welcher hervorhebt, dass er nicht habe feststellen können, ob das Methylensulfid vom Schmelzpunkt 218° das directe Einwirkungsproduct von Jodmethylen auf Schwefelnatrium sei, oder ob es erst durch Erhitzen aus einem anderen primär gebildeten Körper entstehe, wie dies beim Diäthylendisulfid der Fall ist. Diese Frage habe ich experimentell entschieden, indem ich fand, dass sich ohne weiteres Erhitzen direct der schöne Körper $(CH_2S)_3$ bildet, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Aether (worin er sich schwierig, aber vollständig löst), völlig rein ist und glänzende Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 218° darstellt.

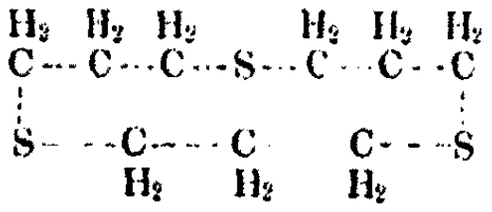
Der bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Aethylenbromid zuerst erhaltene weisse amorphe Körper muss daher als ein Triäthylentrisulfid von der Structur



aufgefasst werden, und er stellt mithin eine Atomkette von 9 Gliedern dar.

Um nun einen Ring von 12 Gliedern zu erhalten, liess ich statt des Aethylenbromids das Trimethylenbromid auf Schwefelnatrium einwirken. Es wurde in wässriger Lösung gearbeitet und erzielte ich nach mehrstündigem Erhitzen im Kolben mit Rückflusskühler eine Umsetzung gemäss der Gleichung: $C_3H_6Br_2 + Na_2S = 2NaBr + C_3H_6S$. Der gebildete Körper verhielt sich analog der Muttersubstanz des Diäthylendisulfids, aber ganz von letzterem verschieden. Der Trimethylenkörper ist äusserst schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und lässt sich nicht durch Erhitzen in ein einfacher zusammengesetztes Sulfid umwandeln. Im Diphenylaminbad erhitzt, verkohlt der Körper, im Quecksilberbad gab er Spuren eines Destillates. Würde derselbe dem Diäthylendisulfid entsprechen, so müsste man ihm die Formel $(C_3H_6)_2S_2$ geben und sein Molekül wäre als ein achtgliedriger Ring anzusehen. Allein die Eigenschaften des neuen Körpers schliessen die Annahme, dass er dem Diäthylendisulfid analog sei, völlig aus. Während das Letztere gänzlich unzersetzt destillirt, in Alkohol, Aether u. s. w. äusserst leicht löslich ist und daraus in prachtvollen Krystallen anschiesst, ist das Sulfid des Trimethylens, in völliger Uebereinstimmung mit den Eigenschaften des Triäthylentrisulfids, nicht flüchtig und in Alkohol und Aether fast unlöslich. In Rücksicht auf diese Analogie mit der Verbindung $(C_2H_4)_3S_3$, muss man die neue

Substanz als ein Trisulfid von der Formel $(C_3H_6)_3S_3$ auffassen und durch das Structurschema ausdrücken:



Die Verbindung ist somit das Beispiel einer geschlossenen Atomkette, welche aus 12 Gliedern besteht. Wenn hiernach ein geschlossenes Molekül von so grosser Gliederzahl existirt, so ist doch nicht zu verkennen, dass dasselbe sehr veränderlich ist und sich bald zersetzt. Der Körper wurde in Toluol gelöst, mit Aether ausgefällt, über Schwefelsäure getrocknet und zur Analyse verwandt. Die folgenden, im Verlaufe von 19 Tagen ausgeführten Schwefelbestimmungen geben von dem Vorschreiten der Zersetzung Rechenschaft.

Die Schwefelbestimmungen nach Carius ergaben:

0.210 g Substanz gaben 0.6349 g $BaSO_4$ = 40.9 pCt. Schwefel.
0.1756 » » » 0.6000 » » » 40.12 » »

Dasselbe Präparat ergab nach 9- und 10tägigem Aufbewahren:
0.2072 g Substanz gaben 0.4418 g $BaSO_4$ = 29.2 pCt. Schwefel.
0.1906 » » » 0.3488 » » » 25.13 » »

Nach weiteren 10 Tagen ergab die Analyse nur noch:
0.1041 g Substanz gaben 0.1293 g $BaSO_4$ = 17.09 pCt. Schwefel.

Welchen qualitativen Verlauf diese Zersetzung des Körpers nimmt, habe ich bei der völlig amorphen, wachsartigen Beschaffenheit der erhaltenen, weissen Massen nicht ermitteln können.

Im Anschluss an diese Untersuchungen habe ich mich noch besonders mit dem Diäthylendisulfid beschäftigt und zunächst eine bequemere Darstellungsweise aus dem amorphen Körper $(C_2H_4)_3S_3$ gefunden. Bei der Destillation nach Husemann verkohlt ein nicht unbedeutender Theil, auch wird ziemlich viel eines öligen Destillates gebildet.

Darstellung des Diäthylendisulfids:

Erhält man das amorphe Pulver $(C_2H_4)_3S_3$, welches man leicht in jeder beliebigen Menge aus Aethylenbromid und Schwefelnatrium erhalten kann, mehrere Stunden mit Phenol im Sieden, so scheidet sich nach dem Erkalten und Entfernen des Phenols mit Natronlauge ein Theil des Diäthylendisulfids krystallinisch, ein Theil als ölige Flüssigkeit ab. Befreit man beide Producte von den letzten Resten Phenol durch wiederholte Behandlung mit Natronlauge, trocknet und fractionirt dieselben, so erhält man daraus ohne erheblichen Rückstand

das Diäthylensulfid (Schmp. 111—112, Sdp. 199—200°). Diese Bildungsweise entspricht, wie die ältere, der Gleichung:

$$2\,C_6H_{12}S_3 = 3\,C_4H_8S_2,$$

aber die Zersetzung, die beim Erhitzen des Triäthylentrisulfids allein sehr schlechte Ausbeute liefert, geht bei Anwesenheit von siedendem Phenol ganz glatt vor sich. Das Diäthylendisulfid ist ein prachtvoller Körper, welcher in seinen Eigenschaften sehr an das Naphtalin erinnert. Ich habe zunächst, um seine Molekulargrösse völlig sicher zu stellen, die Dampfdichtebestimmung wiederholt. Die Bestimmung wurde nach der Methode von V. und C. Meyer vorgenommen; als Heizflüssigkeit diente Benzoësäure:

Substanz: 0.1038 g; Temperatur: 16.5°; Barometer: 740.5; Luftvolumen: 21.6 ccm.

Es berechnet sich hieraus die Dichte zu 4.121. Der Formel entspricht die Zahl 4.155. Die Formel $(C_2H_4S)_2$, welche schon Husemann aufstellte, ist demnach völlig bestätigt.

Ich habe versucht, das Diäthylendisulfid zu chloriren, und nach der Methode von Friedel und Crafts zu acetyliren. Bei dem Chloriren verkohlt der Körper und bei dem andern Versuche findet keine Einwirkung statt. Mit Jodalkylen tritt der Körper leichter in Reaction und werden, je nachdem ein oder beide Schwefelatome vierwerthig werden, zwei Reihen von Additionsproducten gebildet.

Monojodäthyladditionsproduct, $C_4H_8S_2 . JC_2H_5$.

10 g Diäthylendisulfid wurden mit einem Ueberschuss von Jodäthyl längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, der Ueberschuss von Jodäthyl im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung eingedampft. Das Jodid blieb als Syrup zurück, aus dem sich allmählich ziemlich derbe Krystalle abschieden. Die concentrirte, wässrige Lösung der Krystalle wurde durch feuchtes Chlorsilber in die Chlorverbindung übergeführt, welche ebenfalls krystallisirte.

0.2965 g gaben, mit Silbernitrat gefällt, 0.2361 g Chlorsilber = 19.69 pCt. Chlor; berechnet 19.24 pCt. Chlor.

Queksilberdoppelsalz des Additionsproductes.

Eine wässrige, erwärmte Lösung des Chlorids wurde nach und nach mit Quecksilberchlorid versetzt, worauf sich ein krystallinisches Salz ausschied. Dasselbe wurde bis zur Gewichtsconstanz im Toluolkocher (107°) erhitzt, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt

und das Schwefelquecksilber auf einem gewogenen und getrockneten Filter gesammelt.

0.2026 g gaben 0.1283 g Schwefelquecksilber = 54.5 pCt. Quecksilber; berechnet für $C_4H_8S_2 . C_2H_3Cl . (HgCl_2)_2$ 55.0 pCt. Quecksilber.

Das Bijodäthyladditionsproduct wird erhalten, wenn man Diäthylendisulfid mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in Röhren einschliesst und 2—3 Stunden auf 110—115° erhitzt. Das Biäthyljodid krystallisirt weniger schön.

Jodmethyladditionsproducte.

Die Bildungsweise dieser Körper ist dieselbe wie bei den Aethylverbindungen. Während die letzteren schwer krystallisiren, zeichnen sich die Methylverbindungen durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus.

Monojodmethyladditionsproduct, $C_4H_8S_2 . JCH_3$.

Die Reaction verläuft weit rascher als beim Methylkörper. Lässt man die ziemlich verdünnte wässrige Lösung des neuen Körpers verdunsten, so erhält man ausgezeichnete Krystalle, welche messbar sind. Hr. Dr. Rinne hatte die Güte, im Institute des Hrn. Prof. Klein die Krystalle zu messen und mir Folgendes mitzutheilen:

Theils durchsichtige, theils weisse Krystalle. Krystallsystem: Rhombisch. Beobachtete Formen: ∞P (110); o P (001).

Die Prismenflächen erscheinen gefasert, die Basis ist oft trichterförmig eingesunken. Vollkommene Spaltbarkeit nach ∞P (110). Auf den Spaltflächen Glasglanz. Gemessen: $\infty P (110) : \infty P (1\bar{1}0) = 96^0 9'$ (an einem Spaltprisma), $\infty P (110) : o P (001) = 90^0 0'$. Axenverhältnisse: $\breve{a} : \bar{b} = 0.8980 : 1$. Optische Verhältnisse: Auf o P (001) ist die Auslöschung des Lichtes nach den Diagonalen dieser Fläche orientirt, auf den Prismenflächen verläuft dieselbe senkrecht und parallel zur Projection der c-Axe. Erste Mittellinie senkrecht auf o P (001). Axenverhältniss im Mandelöl: 59° 45′ für Li-Licht = 60° 5′ für Na-Licht = 60° 30′ für Tl-Licht, Dispersion mithin: $\varrho < v$. Optische Axenebene: $\infty P \breve{\infty} (010)$, Doppelbrechung um die erste Mittellinie positiv.

0.2501 g der lufttrocknen Substanz ergaben 0.2230 g Jodsilber = 48.18 pCt. Jod; berechnet 48.47 pCt. Jod.

Bijodmethyladditionsproduct, $C_4H_8S_2 . (JCH_3)_2$.

Aus einer concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirt der Körper in gut ausgeprägten, derben Nadeln.

0.2366 g der lufttrocknen Substanz ergaben 0.2726 g Jodsilber = 62.25 pCt. Jod; berechnet 62.8 pCt. Jod.

Ich bin mit einer eingehenden Untersuchung der Mono- und Dijodmethyladditionsproducte beschäftigt, sowie mit dem Studium einer Sulfosäure, welche ich aus Diäthylendisulfid und Schwefelsäureanhydrid erhalten habe.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

146. F. Herrmann: Ueber die Rückbildung des Succinylobernsteinsäureesters aus Dioxyterephtalsäureester.

(Eingegangen am 15. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Durch oxydirende Agentien, am besten durch Einwirkung von Brom, wird aus dem Succinylobernsteinsäurester der um zwei Wasserstoffatome ärmere bisher als Chinonhydrodicarbonsäureester bezeichnete Körper erhalten. Nachdem durch Ebert[1]) die von mir vermuthete Parastellung der Carbonylgruppen in diesem Körper mit aller Schärfe nachgewiesen worden, fand Baeyer[2]) die Beziehungen der Verbindung zur Terephtalsäure auf und verlieh derselben den rationellen Namen: Paradioxyterephtalsäureester. Zur Feststellung der Constitution dieses Körpers war es selbstverständlich, dass Versuche zur Regenerirung der Muttersubstanz durch Addition von nascirendem Wasserstoff angestellt wurden. Nicht nur der Dioxyterephtalsäurester, sondern auch die demselben zu Grunde liegende freie Säure wurden zu verschiedenen Malen sowohl in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure als auch in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme behandelt. Die Erfolglosigkeit der Bemühungen auf diesem Wege den Succinylobernsteinsäureester zu regeneriren war die Veranlassung, dass diese Versuche in meiner Arbeit über den betreffenden Körper eine Erwähnung nicht fanden. Mit den damals gemachten Erfahrungen steht eine Angabe Baeyer's[3]) in Widerspruch, wonach der Dioxyterephtal-

[1]) Ann. Chem. 229, 45.
[2]) Diese Berichte XIX, 428.
[3]) Diese Berichte XIX, 432.

säureester durch Kochen mit einem sauren Reductionsmittel in alkoholischer Lösung leicht in den Succinylobernsteinsäureester übergeführt werden kann. Eine Entscheidung zwischen diesen einander widersprechenden Beobachtungen zu treffen erschien um so mehr geboten, als Baeyer auf die erwähnte Angabe nicht unwichtige theoretische Erörterungen gründet. Die Prüfung der früher gemachten Erfahrungen geschah in folgender Weise:

0.5 g Dioxyterephtalsäureester in vollkommen reinem Zustande (wie er durch vorsichtige Sublimation des aus der alkalischen Lösung des Esters durch Einleiten von Kohlensäure entstehenden Niederschlages erhalten wird) wurden mit 20 g absolutem Alkohol und 10 g granulirtem Zink unter zeitweisem Zusatz von im Ganzen 10 g concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die Erwärmung wurde $^3/_4$ Stunden lang fortgesetzt, wobei eine ausgiebige ununterbrochene Wasserstoffentwicklung innerhalb der Flüssigkeit erfolgte. Alsdann wurde die Flüssigkeit von dem Zink abgegossen und zur Verjagung des Alkohols erwärmt. Die ausgeschiedene organische Substanz wurde filtrirt, ausgewaschen und in Aether aufgenommen. Die schwach grünlichgelb gefärbte ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten gelbgrüne, fluorescirende Krystalle von der für den Dioxyterephtalsäureester so charakteristischen Form rhombischer Prismen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 132.5°, eine Probe der ursprünglichen Substanz schmolz bei 133°.

Der Beweis, dass überhaupt eine nachweisbare Menge von Succinylobernsteinsäureester bei dieser Reaction nicht entstanden war, kann mit aller Schärfe geführt werden. Nach meinen Beobachtungen [1]) zeigt der im rhombischen System krystallisirende Dioxyterephtalsäureester die merkwürdige Eigenschaft, mit dem asymmetrisch krystallisirenden Succinylobernsteinsäureester zu Mischkrystallen sich zu vereinigen, deren Form übereinstimmt mit der desjenigen Esters, welcher in grösserer Menge in der Lösung vorhanden war. 2 Moleküle Dioxyterephtalsäureester und 1 Molekül Succinylobernsteinsäureester geben aus gemischter Lösung eine einheitliche Krystallisation von der Form des erstgenannten Körpers. Diese Mischkrystalle sind jedoch leicht von den Krystallen des reinen Körpers zu unterscheiden. Ihre alkoholische Lösung wird nämlich durch eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid violettroth gefärbt, während die Lösung des Dioxyterephtalsäureesters durch dasselbe Reagens dunkelblaugrün wird. Die kirschrothe Färbung, welche Eisenchlorid den Lösungen des Succinylobern-

[1]) Berichte d. chem. Ges. zu Würzburg, Sommersemester 1881, 9: ebendaselbst Wintersemester 1881 82. 6. Sitzungsberichte d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1884; vgl. O. Lehmann: Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. XXV, 173: derselbe: Zeitschr. f. Krystallographie X, 341.

steinsäureesters ertheilt, ist nämlich viel intensiver als die blaugrüne, welche der Dioxyterephtalsäureester liefert. Die asymmetrischen Krystalle, welche aus einer gemischten Lösung von 10 Theilen Dioxyterephtalsäureester und 1 Theil Succinylobernsteinsäureester anschiessen, liefern eine violette Färbung, ja noch bei dem Verhältniss von 100 Theilen des ersten Körpers auf 1 Theil des letzteren ist ein Stich ins Violette in der durch Eisenchlorid grün gefärbten Lösung der Mischkrystalle zu erkennen. Die aus dem Reactionsproduct erhaltene Krystallisation war ihrem Erscheinen nach eine einheitliche, die Färbung der alkoholischen Lösung desselben mit Eisenchlorid war blaugrün und vollkommen mit der der ursprünglichen Substanz übereinstimmend.

Im Hinblick auf diesen Versuch müssen die oben erwähnten Ergebnisse der früher gemachten Erfahrungen mit aller Entschiedenheit aufrecht erhalten werden.

Der Dioxyterephtalsäureester wird, entgegen der Angabe Baeyer's, durch Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung unter den oben erwähnten Bedingungen auch nicht spurweise in den Succinylobernsteinsäureester übergeführt.

Würzburg, den 12. März 1886.

147. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die directe Ueberführung von Homologen der Phenole in die entsprechenden Oxycarbonsäuren gelingt bekanntlich nicht mittelst der sonst üblichen Oxydationsmittel, sondern nur durch schmelzendes Kali. Auf einem Umwege gelangt man zu demselben Ziele, indem man die Phenole in ihre Alkyläther verwandelt, diese oxydirt und dann aus den so gebildeten Säuren die Alkylgruppe durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren wieder abspaltet.

Die ungenügenden Resultate, welche diese beiden Methoden beim Apocinchen [1]) ergaben, veranlassten uns, nach einem anderen Ver-

[1]) Comstock und Koenigs, diese Berichte XVIII, 2379.

fahren zu suchen, welches bessere Ausbeuten versprach und gleichzeitig die bei der Kalischmelze so leicht stattfindenden Umlagerungen ausschloss.

Die meisten Chancen schienen in dieser Hinsicht die sauren Aether zu bieten, welche die Phenole mit mehrbasischen anorganischen Säuren, wie Phosphorsäure und Schwefelsäure bilden. Ganz besonders geeignet für den in Rede stehenden Zweck mussten die Kaliumsalze der Phenolschwefelsäuren erscheinen, deren Kenntniss wir den schönen Untersuchungen von Baumann verdanken. Diese Salze lassen sich mit grösster Leichtigkeit gewinnen durch Eintragen von pyroschwefelsaurem Kalium in die auf 60—70° erwärmte concentrirte Lösung des betreffenden Phenols in der äquivalenten Menge Kalilauge. Sie zeigen eine bemerkenswerthe Beständigkeit in wässeriger und alkalischer Lösung, in welcher sie selbst beim Kochen kaum gespalten werden, während sie bei Zusatz von Mineralsäuren, namentlich beim Erwärmen, rasch verseift werden. Durchaus ähnlich verhalten sich die Kaliumsalze der sauren Schwefelsäureäther der Phenolcarbonsäuren z. B. $C_6H_4\begin{cases}OSO_3K\\CO_2K\end{cases}$. Damit schien uns nun ein sehr bequemer Weg angedeutet, um von den Homologen der Phenole zu den entsprechenden Oxycarbonsäuren zu gelangen. Wir haben zunächst das Verhalten des *p*- und *o*-kresolschwefelsauren Kaliums gegen alkalische Permanganatlösung untersucht und gefunden, dass die genannten Verbindungen sich auf diese Weise mit der grössten Leichtigkeit und nahezu quantitativ in die *p*- resp. *o*-Oxybenzoësäure überführen lassen.

Zur Oxydation von *p*-Kresol verfuhren wir folgendermassen: Das nach der Angabe von Baumann (diese Berichte XI, 1911) dargestellte kresolschwefelsaure Kalium wurde mit dem gleichen Gewicht Aetzkali in wenig Wasser gelöst, und zu dieser Lösung dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade und häufigem Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge einer 4 procentigen Permanganatlösung allmählich durch einen Tropftrichter zugefügt. Der Inhalt des Kolbens wurde heiss filtrirt, nachdem das unveränderte Permanganat mit Alkohol reducirt worden war. Die klare Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich bereits ein Theil der gebildeten Säure in langen Nadeln aus. Der Rest wurde mit Aether extrahirt, und nach dem Verdunsten des Aethers die Säure aus Wasser umkrystallisirt. Die Oxydation ging ganz glatt vor sich, und wir erhielten die nahezu theoretische Ausbeute an *p*-Oxybenzoësäure. Das erhaltene Product schmolz genau bei 210°, dem Schmelzpunkte der *p*-Oxybenzoësäure. Die nochmals aus Wasser umkrystallisirte und bei 110° getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	60.50	60.87 pCt.
H	4.36	4.35 »

Ebenso glatt erfolgte die unter denselben Bedingungen angestellte Oxydation des o-kresolschwefelsauren Kaliums zu Salicylsäure. Beim Erkalten der von Braunstein getrennten und dann mit Salzsäure erwärmten Lösung schied sich der grösste Theil des Oxydationsproductes in nadelförmigen Krystallen aus, welche in ihrem Habitus, in der Art ihrer Gruppirung und des Sublimirens, im Schmelzpunkt (156°), der sehr empfindlichen Reaction mit Eisenchlorid, der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, der leichten Löslichkeit in Chloroform unverkennbare Uebereinstimmung mit der Salicylsäure zeigten.

Nach Versuchen von Baumann und Preusse (Zeitschrift für physiol. Chemie V, 57—66) erfahren die drei Kresole im thierischen Organismus keine gleichartige Oxydation. Während die *p*-Verbindung in die *p*-Oxybenzoësäure übergeführt wird, wird das *o*-Kresol zum Theil zu Hydrotoluchinon oxydirt, zum anderen Theil verlässt es den Körper als *o*-Kresolschwefelsäure. Das *m*-Kresol wird als Aetherschwefelsäure ausgeschieden, ohne oxydirt zu werden. Ueber Oxydationsversuche der isomeren kresolschwefelsauren, sowie anderer phenolschwefelsauren Salze ausserhalb des Organismus lagen unseres Wissens bisher keine Angaben vor.

Wir möchten uns schliesslich weitere Versuche vorbehalten, um die allgemeinere Anwendbarkeit des von uns beim *o*- und *p*-Kresol angewandten Oxydationsverfahrens zu prüfen.

---

148. J. Block und B. Tollens: Ueber die Methyl-Hydroxy-Glutarsäure und die ihr entsprechende Lactonsäure.

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Arbeit von K. Kreckeler und dem Einen von uns, über welche vor einiger Zeit vorläufig berichtet wurde[1]), ist von uns fortgesetzt worden, und wir möchten uns erlauben, einige der nun erhaltenen Resultate kurz anzudeuten, um sie s. Z. in ausführlicher Abhandlung niederzulegen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2019.

Die Lactonsäure $C_6H_8O_4$ haben wir aus Lävulinsäure, Cyankalium und Salzsäure mit nachfolgender Verseifung durch Salzsäure in relativ grosser Menge dargestellt und uns bemüht, die besten Bedingungen hierzu in zahlreichen Versuchen aufzufinden.

Wir können den früheren Angaben hinzufügen, dass die Säure im Vacuum bei 200° als dickes, bald krystallisirendes Oel destillirt.

Nach der Herstellung einiger Salze haben wir die Säure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobei sie, wie nach den interessanten Mittheilungen von v. Pechmann[1]) zu vermuthen war, in Lävulinsäure zurückverwandelt wird.

Ferner haben wir das aus Lävulinsäure und Cyanwasserstoff zuerst entstehende Cyanvalerolacton $C_6H_7NO_2$ in bei 32° schmelzenden Krystallen und weiter ein bei 132° schmelzendes stickstoffhaltiges Product gewonnen.

---

149. C. Wehmer und B. Tollens: Ueber die Bildung von Lävulinsäure aus verschiedenen Stoffen und ihre Benutzung zur Erkennung von Kohlenhydraten.

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Von Kent und Tollens ist auf Grund der Erfahrungen, welche bis zum vorigen Jahre gesammelt waren, die Meinung ausgesprochen worden[2]), dass alle eigentlichen Kohlenhydrate beim Kochen mit wässeriger Salz- oder Schwefelsäure Lävulinsäure geben müssen, während andere nahestehende Körper diese Säure nicht liefern, so dass die Entstehung der Lävulinsäure beim Kochen der zu prüfenden Substanzen mit Salzsäure die Gegenwart von Kohlenhydratgruppen anzeigt.

Um diese Regel weiter zu prüfen, haben wir 17—18 verschiedene Stoffe mit Salzsäure gekocht, wobei wir nur dann die Gegenwart von Lävulinsäure als erwiesen angenommen haben, wenn es uns gelang, aus den Reactionsflüssigkeiten das charakteristische Silberlävulat, $C_5H_7AgO_3$, unzweifelhaft zu gewinnen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2542.

[2]) Ann. Chem. 227, 228. S. a. Herrmann und Tollens, diese Berichte XVIII, 1333.

Die von uns bis jetzt untersuchten Stoffe sind folgende:

A. Kohlenhydrate: Stärke, Dextrose, Sorbin (wahrscheinlich) gaben, wie zu erwarten, Lävulinsäure, ebenso
B. Glycoside: Salicin, Amygdalin. Dagegen gaben
C. Inosit, Isosaccharin, Phloroglucin, Santonin, Carmin, Gerbsäure, Piperinsäure keine sicher nachweisbaren Mengen Lävulinsäure.
D. Ebensowenig Caseïn, Fibrin, Nackenband, dagegen entstanden deutliche Mengen Lävulinsäure aus Chondrin (möglichst gereinigte Rippenknorpel).

Im Gegensatz zum Chondrin enthalten also die eigentlichen Proteïnstoffe keine durch Salzsäure isolirbaren Kohlenhydratgruppen, was besonders in physiologischer Hinsicht von Interesse ist.

Es sind also die oben ausgesprochenen Ansichten völlig bestätigt worden.

Wir setzen diese Versuche fort und denken in ausführlicher Abhandlung über dieselben sowie verschiedene Nebenbeobachtungen zu berichten.

150. Heinrich Goldschmidt und Leo Schulhof: Ueber das Camphylamin.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns darüber berichtet [1]), dass das Nitril der Campholensäure oder Camphoroximanhydrid, $C_{10}H_{15}N$, durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung leicht in eine Base $C_{10}H_{19}N$, das Camphylamin, verwandelt wird. Es ist dies dieselbe Base, die schon H. Goldschmidt und R. Koreff [2]) durch die Reduction von Camphoroximanhydrid mit Zink und Schwefelsäure in geringen Mengen erhalten hatten.

Das Camphylamin haben wir in folgender Weise bereitet. Camphoroximanhydrid wurde in Quantitäten von 3—5 g im mehrfachen Volumen Alkohol gelöst, und in diese Lösung wurden Natriumstücke so lange eingetragen, also noch lebhafte Reaction eintrat. Wenn das

[1]) Goldschmidt, diese Berichte XVIII, 3297.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1632.

Natrium selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade nur noch langsam gelöst wurde, wurde die Reactionsmasse in Wasser gegossen, mit Salzsäure neutralisirt und die wässrige Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Im ätherischen Auszuge war das noch unangegriffen gebliebene Anhydrid enthalten. Die wässrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade etwas eingeengt, dann mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging die Base in Form eines Oeles über; dieses wurde mittels Aether dem Wasser entzogen, der Aether verjagt und der ölige Rückstand der Destillation unterworfen. Zwischen 194—196° ging nahezu die ganze Flüssigkeit über.

Das Camphylamin, welches im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit von basischem Geruche vorstellt, wird beim Stehen an der Luft, noch rascher, wenn Kohlensäure darüber geleitet wird, fest.

Die so erhaltene wachsartige Masse besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $C_{10}H_{17}NH.CO.O.NH_3C_{10}H_{17}$ und wäre also als das Camphylaminsalz der Camphylcarbaminsäure, $C_{10}H_{17}NH.COOH$, aufzufassen. Beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren entstehen Camphylaminsalze, während Kohlensäureentwickelung wahrzunehmen ist. Wegen dieser Eigenschaft Kohlensäure zu absorbiren haben wir darauf verzichtet, die freie Base selbst zu analysiren, sondern haben die Formel $C_{10}H_{19}N$, die schon durch die Bildung des Camphylamins aus dem Körper $C_{10}H_{15}N$ sehr wahrscheinlich war, durch die Analyse einer Reihe von Salzen bestätigt.

H. Goldschmidt und R. Koreff haben schon früher das salzsaure Salz sowie das Platindoppelsalz analysirt und hierbei Werthe erhalten, die für die Formel der Base $C_{10}H_{19}N$ stimmten. Wir haben noch einmal das

Camphylaminchlorhydrat-Platinchlorid,
$(C_{10}H_{19}N, HCl)_2PtCl_4$,

untersucht. Eine Lösung von Camphylamin in Salzsäure wurde mit Platinchloridlösung gefällt und der entstandene hellgelbe Niederschlag aus heissem, salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. So wurden glänzende, goldgelbe Blättchen erhalten, die sich als wasserfrei erwiesen. Sie zersetzten sich beim Erhitzen über 200°, ohne zu schmelzen. Die Analyse stimmte auf die oben angegebene Formel.

0.1731 g gaben 0.2169 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser.
0.1145 g gaben 0.0317 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{40}N_2PtCl_6$
C	34.14	33.55 pCt.
H	5.67	5.59 »
Pt	27.24	27.16 »

Das Platindoppelsalz ist in kaltem und auch in warmem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem, salzsäurehaltigem Alkohol löst es sich ziemlich schwer.

Camphylaminchlorhydrat-Quecksilberchlorid, $C_{10}H_{19}N, HCl . HgCl_2$.

In einer Lösung von salzsaurem Camphylamin bewirkt Quecksilberchlorid eine voluminöse, weisse, krystallinische Fällung. In heissem Wasser löst sich der Niederschlag leicht; beim Erkalten scheiden sich farblose, glänzende Blättchen aus. Dieselben gehören, wie Hr. Dr. Michael uns mitzutheilen die Freundlichkeit hatte, dem orthorhombischen System an. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{19}N, HCl . HgCl_2$.

0.6323 g Substanz lieferten 0.5773 g Chlorsilber.

0.4865 g gaben 0.2437 g Quecksilbersulfid.

0.3454 g gaben 9.9 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 23° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
Cl	22.59	23.12 pCt.
Hg	43.18	43.42 »
N	3.08	3.04 »

Saures Camphylaminoxalat, $C_{10}H_{19}N, C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$.

Dieses Salz fällt in Form von farblosen, glänzenden Krystallen beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Camphylamin mit Oxalsäurelösung aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sich leicht löst, gereinigt. Nach der Angabe von Hrn. Dr. Michael krystallisirt es im orthorhombischen System. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Bei 194° schmilzt es unter Zersetzung.

Wasserbestimmung:

1) 0.2986 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.01 g Wasser.

2) 0.1762 g verloren bei 110° 0.0061 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{21}O_4N + {}^1/_2H_2O$
H_2O	3.35	3.46	3.57 pCt.

0.1701 g wasserfreie Substanz lieferten 0.3668 g Kohlensäure und 0.1295 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{21}O_4N$
C	58.81	59.26 pCt.
H	8.46	8.65 »

Camphylaminsulfat, $(C_{10}H_{19}N)_2H_2SO_4 + H_2O$.

Das Sulfat, das in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, wurde durch Auflösen der freien Base in möglichst wenig verdünnter Schwefel-

säure und Verdunsten der Lösung im Vacuum in Form von farblosen Nadeln erhalten. Es wurde durch Auflösen in kaltem Wasser und neuerliches Verdunsten gereinigt. Erwärmen der wässrigen Lösung ist zu vermeiden, da hierbei, namentlich wenn Ueberschuss an freier Säure vorhanden ist, Zersetzung unter Abscheidung eines braunen Oeles eintritt. Die gleiche Zersetzlichkeit haben wir auch beim salzsauren Salze beobachtet.

Das reine Sulfat krystallisirt, wie Hr. Dr. Michael uns mittheilte, in langen, rhombischen Prismen mit aufgesetzter, sehr flacher Pyramide.

0.1331 g verloren bei 105° 0.006 g Wasser.

0.1708 g der wasserhaltigen Substanz lieferten 0.1098 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{40}N_2SO_4 + H_2O$
H_2O	4.50	4.26 pCt.
H_2SO_4	22.91	23.22 »

Bichromat des Camphylamins, $(C_{10}H_{19}N)_2H_2Cr_2O_7$.

Kaliumbichromat fällt aus einer Lösung von salzsaurem Camphylamin orangerothe Blättchen, die durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt wurden. Das Salz ist ziemlich leicht zersetzlich, schon beim Erhitzen auf etwa 70° tritt Schwärzung ein.

0.1145 g gaben beim Erhitzen 0.0334 g Chromoxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{40}N_2Cr_2O_7$
Cr	19.96	19.85 pCt.

Ausser diesen Salzen haben wir noch ein in gelben Blättchen krystallisirendes Golddoppelsalz, welcher sehr zersetzlich ist, sowie ein Pikrat beobachtet, das feine, hellgelbe Nädelchen bildet, die bei 190° sintern und bei 194° unter totaler Zersetzung geschmolzen sind.

Nachdem die Zusammensetzung der Base festgestellt war, haben wir einige Reactionen derselben untersucht.

Benzoylcamphylamin, $C_{10}H_{17}NHCOC_6H_5$.

Zu einer ätherischen Lösung des Camphylamins (2 Moleküle) wurde in Aether gelöstes Benzoylchlorid (1 Molekül) gegeben; augenblicklich schied sich eine schneeweisse, krystallinische Masse, salzsaures Camphylamin, ab. Hiervon wurde abfiltrirt und sodann die ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. So gewonnen, stellte die Benzoylverbindung farblose Prismen, die drusenförmig angeordnet waren, vor. Der Schmelzpunkt lag bei 75—77°.

0.1439 g gaben 0.4152 g Kohlensäure und 0.1176 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	78.69	79.36 pCt.
H	9.08	8.95 »

Jodäthyl reagirt schon in der Kälte mit Camphylamin, indem eine krystallinische farblose Masse entsteht. Da dieselbe nicht einheitlich sondern ein Gemenge der jodwasserstoffsauren Salze verschiedener Basen war, wurde von der näheren Untersuchung abgesehen.

Camphylphenylthioharnstoff, $CS\begin{<}NH\,C_6H_5\\NH\,C_{10}H_{17}$.

Wird in Aether gelöstes Camphylamin mit der äquivalenten Menge von in Aether gelöstem Phenylsenföl zusammengebracht, so findet sofort lebhafte Reaction statt. Die ätherische Lösung wurde eingedunstet, der krystallinische Rückstand mit kaltem Ligroin gewaschen und zweimal aus Aether umkrystallisirt. Es wurden glänzende, derbe, kurze, farblose Prismen gewonnen. Die Analyse bewies, dass sich die Base und das Senföl nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{17}NH_2 + C_6H_5NCS = C\begin{<}NH\,C_6H_5\\S\\NH\,C_{10}H_{17}$$

vereinigt hatten.

0.1810 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 22° und einem Barometerstande von 723 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{24}N_2S$
N	9.86	9.72 pCt.

Der Camphylphenylthioharnstoff schmilzt bei 118°, er löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroin.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Camphylamin.

Wird Camphylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, so findet augenblicklich Reaction statt unter Bildung eines festen Körpers. Um denselben in grösseren Mengen zu erhalten, destillirten wir die alkalisch gemachte Lösung von salzsaurem Camphylamin, wie sie bei der Reduction von Camphoroximanhydrid erhalten wird, mit Wasser und schüttelten das Destillat mit Schwefelkohlenstoff. Es schieden sich weisse Flocken ab, die abfiltrirt und getrocknet wurden. Zur Reinigung lösten wir sie in wenig heissem Benzol und fällten diese Lösung mit viel Ligroin. Auf die Art wurde ein weisser, äusserst voluminöser Niederschlag erhalten. Die gereinigte Substanz sinterte bei 110° und war bei 116° vollständig geschmolzen.

Bekanntlich vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen der Fettreihe in der Weise, dass zwei Molekûle Base mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff zusammentreten. Es war also zu erwarten, dass die Reaction des Schwefelkohlenstoffs auf das Camphylamin nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_{17}NH_2 + CS_2 = CS\begin{matrix}\diagup SHNH_2C_{10}H_{17}\\ \diagdown NHC_{10}H_{17}\end{matrix}$$

erfolgt war. Das Reactionsproduct wäre demnach camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin.

Die Analyse stimmte in der That auf eine solche Verbindung. 0.1375 g Substanz lieferten 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{38}N_2S_2$
N	7.36	7.33 pCt.

Wird die Verbindung mit Natronlauge behandelt, so findet Abscheidung von Camphylamin statt, während sich gleichzeitig ein in atlasglänzenden Blättchen krystallisirendes Natronsalz abscheidet. Dieses musste das camphyldithiocarbaminsaure Natrium sein.

Um dieses Salz in grösseren Quantitäten zu erhalten, wurde die rohe Lösung von salzsaurem Camphylamin, wie sie bei der Reduction des Camphoroximanhydrids gewonnen wird, mit Natronlauge übersättigt und mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Beim Schütteln der Mischung schied sich ein weisser Niederschlag ab, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heisser, sehr verdünnter Natronlauge gereinigt wurde. So wurden weisse, atlasglänzende Blättchen erhalten, denen der Analyse zufolge die Formel:

$$\begin{matrix}C_{10}H_{17}NH\\ \\ NaS\end{matrix}\!\!\!

totale Zersetzung ein. Als wir den Schwefelkohlenstoffkörper mit einer Lösung von Quecksilberchlorid kochten, destillirten geringe Mengen eines stechend riechenden Oeles über. Dasselbe haben wir in folgender Weise als Camphylsenföl erkannt.

Die ätherische Lösung desselben wurde mit Anilin versetzt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine ölige, von Krystallen durchsetzte Masse. Dieselbe behandelten wir mit verdünnter Salzsäure, wobei das überschüssige Anilin in Lösung ging, während eine krystallisirte Masse zurückblieb. Diese wurde nun mit kaltem Ligroin gewaschen und mehreremal aus Aether umkrystallisirt. Die gereinigte Substanz erwies sich als schwefelhaltig, glich in ihrem Aussehen vollständig dem oben beschriebenen Camphylphenylthioharnstoff und besass auch den gleichen Schmelzpunkt.

Die Entstehung dieses Harnstoffs ist so zu erklären, dass sich das Camphylsenföl mit dem Anilin nach folgender Gleichung vereinigt hatte:

$$C_{10}H_{17}NCS + C_6H_5NH_2 = CS\begin{matrix}NHC_{10}H_{17}\\NHC_6H_5\end{matrix}.$$

Bei der Einwirkung von Jod auf die alkoholische Lösung des Schwefelkohlenstoffkörpers scheint ebenfalls das Camphylsenföl zu entstehen.

Das Camphylamin muss nach seiner Entstehung aus einem Nitril eine primäre Base sein.

Für die Formel $C_{10}H_{17}NH_2$ sprechen nun auch die Fähigkeit der Base mit Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff Additionsproducte zu bilden, sowie die Entstehung eines Senföles aus demselben. Ein weiterer Beweis, dass das Camphylamin eine primäre Base ist, liegt auch darin, dass dasselbe die Carbylaminreaction zeigt. Wird Camphylamin mit alkoholischem Kali und Chloroform erwärmt, so tritt, wie wir beobachtet haben, der charakteristische Carbylamingeruch auf.

Als primäre Base muss das Camphylamin im Stande sein, durch Einwirkung von salpetriger Säure die Amidogruppe gegen Hydroxyl auszutauschen. Mit dem Studium dieser Reaction sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Zürich, chem. analyt. Labor. des Polytechnikums.

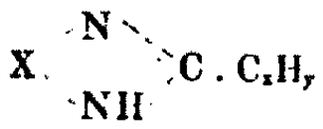
151. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen.

(Erste Mittheilung.)

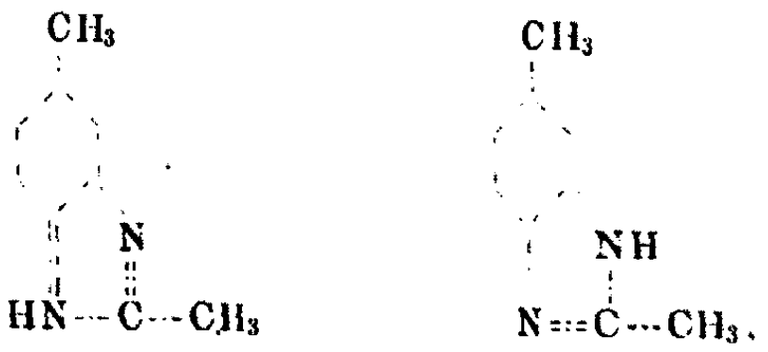
[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 22. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Trotz der ausgedehnten Untersuchungen über Anhydroverbindungen, welche wir F. Hobrecker[1]), A. Ladenburg[2]), H. Hübner und dessen Schülern[3]) und Anderen verdanken, sind wir bis jetzt noch wenig in der Erkenntniss ihrer Structur vorgeschritten. Wir wissen nicht, in welcher Weise der Wasseraustritt aus einem acetylirten resp. benzoylirten u. s. w. *o*-Diamin bei dessen Condensation zur Anhydrobase stattfindet, ob nämlich das Sauerstoffatom des Säureradicales mit beiden Wasserstoffatomen einer und derselben Amidgruppe oder mit zwei Wasserstoffatomen verschiedener Amidgruppen austritt. Allerdings ist das ganz gleichgültig bei solchen Verbindungen, welche ausser der Anhydrogruppe



im Kohlenwasserstoffrest X keine anderen Substituenten enthalten, also z. B. beim Aethenyldiamidobenzol, sobald aber die Wasserstoffatome dieser Kohlenwasserstoffgruppe X durch andere Elemente resp. Atomgruppen ersetzt werden, ergiebt sich die Möglichkeit mehrerer isomerer Verbindungen. So z. B. leiten sich vom *m*-*p*-Tolylendiamin zwei isomere Aethenyldiamidotoluole ab:



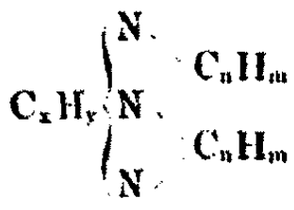
je nachdem die Methylgruppe im Benzolkern sich in der Parastellung zur Amidgruppe oder zum Stickstoffatom der Anhydrogruppe befindet, und wir wissen bis jetzt nicht, welche von diesen beiden Formeln der zuerst von Hobrecker aus Nitracetamidotoluol dargestellten Anhydrobase in der That zukommt.

[1]) Diese Berichte V, 920.

[2]) Diese Berichte VIII, 677; IX, 1524; X, 1123.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 208, 278; 209, 339; 210, 328; und diese Berichte an verschiedenen Stellen.

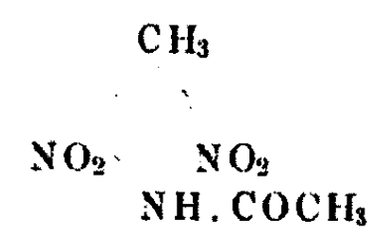
Zur Entscheidung dieser Fragen hoffte ich durch ein näheres Studium der Einwirkung der Säureanhydride auf *o*-Amidoanhydroverbindungen etwas beizutragen, ein Weg, auf welchem auch zugleich der Aufbau der Dianhydroverbindungen von der allgemeinen Formel



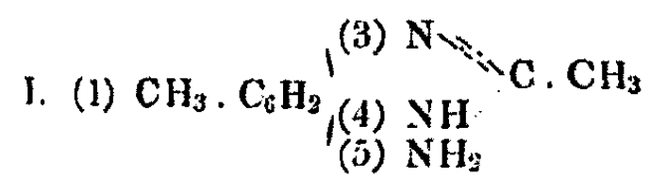
möglicher Weise zu erlangen war.

Obwohl meine Arbeiten nach dieser Richtung noch nicht abgeschlossen sind, möchte ich schon jetzt der Gesellschaft einige Resultate mittheilen, um mir dadurch das ungestörte Bearbeiten dieses Gebietes zu sichern.

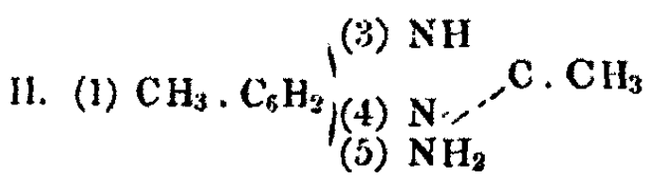
Als Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen habe ich das Dinitroacettoluid von der Constitution



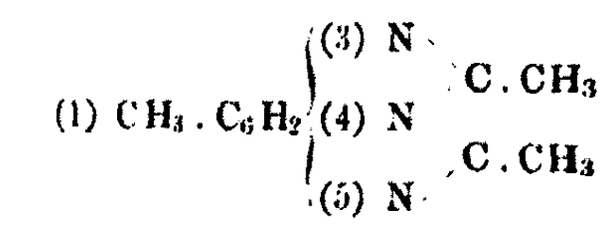
gewählt. Bei der Reduction dieser Verbindung sollte sich nach der Hobrecker'schen Reaction ein Aethenyltriamidotoluol bilden, welches eine der beiden folgenden Structurformeln besitzen konnte:



oder



Von einer Verbindung von der ersten Formel konnte man erwarten, dass sie als Endproduct andauernder Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Diäthenyltriamidotoluol



ergeben würde; während die Entstehung einer Dianhydroverbindung

aus einem nach der zweiten (II.) Formel zusammengesetzten Körper sich ohne Annahme einer vorhergehenden Umlagerung in die erste Form nicht erklären liesse.

Diamidoacettoluid,
(1) $CH_3 . C_6H_2 . (3.5)(NH_2)_2 . (4)NH . COCH_3$.

Die Darstellung des Dinitroacettoluids erfolgte hauptsächlich nach der von F. Beilstein und A. Kuhlberg[1]) angegebenen Vorschrift. Es ist zweckmässig, nicht mehr als 25 g Acettoluid in einer Portion zu nitriren, und darf die Temperatur nicht über 5° C. steigen. Man erhält dann an reinem Dinitroproduct bis 66 pCt. vom Gewichte des angewandten Acettoluids.

Will man die Bildung von Mononitroacettoluid möglichst vermeiden, so muss man auf 1 Theil Acettoluid 6 Theile Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 anwenden, oder auch Acettoluid in ein Gemisch von 4 Theilen Salpetersäure (1.52) und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure eintragen. Indessen muss man dann die Temperatur von 5° C. noch peinlicher innehalten, da die Einwirkung sehr heftig ist.

Zum Zwecke der Reduction wurde in einem geräumigen Kolben 1 Theil des Dinitroacettoluids in 8 Theilen concentrirter Salzsäure suspendirt und dazu allmählich 3 Theile Zinn eingetragen. Dabei steigt die Temperatur des Gemisches rasch bis zum Aufkochen und das Dinitroacettoluid geht in Lösung. Es wurde nun der Kolben noch etwa eine Stunde auf dem Sandbade erhitzt, darauf der Inhalt in einer Schale zur Trockniss abgedampft, mit Wasser aufgenommen und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die vom Schwefelzinn befreiten Lösungen wurden nun rasch bis zur Syrupconsistenz eingedampft und in der Kälte stehen gelassen. Es scheiden sich dann nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit dem Glasstabe, dicke, concentrisch gruppirte Nadeln des salzsauren Salzes des Reductionsproductes aus. Dieselben wurden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, aus welchem man sie rein weiss erhält, analysirt:

I. 1.4035 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 110° 0.0550 g Wasser.

II. 0.2024 g Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0.1365 g Chlorsilber.

III. 1.3482 g Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0.9037 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.		$C_9H_{13}N_3O . HCl + \frac{1}{2}H_2O$	$C_9H_{11}N_3HCl + \frac{1}{2}H_2O$
H_2O	3.91		4.00	4.35 pCt.
	II.	III.	$C_9H_{13}N_3O . HCl$	$C_9H_{11}N . HCl$
Cl	16.68	16.58	16.47	17.97 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

Dieses salzsaure Salz ist in Aether, Aceton und Benzol unlöslich, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Versetzt man es mit Platinchlorid, so entsteht ein dicker, fast schwarzer Niederschlag.

Ammoniak oder Natronlauge fällen in wässerigen Lösungen dieses Salzes grau gefärbte Flocken der freien Base. Dieselben wäscht man auf einem Filter mit etwas Wasser aus und trocknet auf porösem Porzellan. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man schliesslich die Substanz in hübschen, perlmutterglänzenden Stäbchen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten:

I. 0.2911 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 140—150° 0.0275 g Wasser.

II. 0.3138 g der lufttrocknen Substanz verloren bei 110° C. 0.0293 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_9H_{13}N_3O + H_2O$	$C_9H_{11}N_3 + H_2O$
H_2O	9.44	9.33	9.13	10.05 pCt.

I. 0.2078 g Substanz (getrocknet bei 110°) gaben 0.4640 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser.

II. 0.1960 g Substanz (getrocknet bei 140—150°) gaben 0.4330 g Kohlensäure und 0.1141 g Wasser.

III. 0.2390 g Substanz (getrocknet bei 140—150°) gaben 48.7 ccm feuchten Stickstoff, bei 25° C. und 755.5 mm Barometerstand.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_9H_{13}N_3O$	$C_9H_{11}N_3$
C	60.89	60.25	—	60.33	67.08 pCt.
H	6.49	6.50	—	7.26	6.83 »
N	—	—	22.94	23.46	26.08 »

Die Analysen ergaben somit für die vorliegende Base die Zusammensetzung eines Diamidoacettoluids, $C_9H_{13}N_3O$, ein um so mehr überraschendes Resultat, als das salzsaure Salz nur 1 Molekül Salzsäure enthält. Offenbar ist die Sachlage hier eine ähnliche wie bei dem Benzdiamidoparatoluidid,

$$1.\ CH_3 . C_6H_2 . p(NH . COC_6H_5)mNH_2 . mNH_2,$$

für dessen salzsaures Salz Kelbe ebenfalls nur 1 Molekül Salzsäure fand[1]). Diese Eigenthümlichkeit erklärt Hübner durch die Annahme, dass »ein zuerst entstandenes benzoylirtes Triamid Wasser abgegeben hat und in das Salz einer Amidoanhydrobase übergegangen ist«. Es scheint mir wenig wahrscheinlich, dass bei der Darstellung des salzsauren Salzes die Wasserabspaltung stattgefunden hat; um hier die Entscheidung zu treffen, hätte man aus dem Salze die freie Base ausscheiden müssen, was Kelbe nicht gethan hat. Bei der von mir dar-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 318.

gestellten Substanz würde man die Erklärung Hübner's keineswegs anwenden können; es scheinen eher derartige acetylirte resp. benzoylirte Triamide schwach basische Eigenschaften zu besitzen, was vielleicht durch die gegenseitige Stellung der Amidgruppen bedingt ist.

Das Diamidoacettoluid ist in Wasser fast gar nicht löslich; löslich in Eisessig und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Aceton, unlöslich in Benzol und Aether. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; im Capillarrohr erhitzt fängt es an sich bei etwa 250° zu schwärzen und schmilzt erst bei 262—264° unter gleichzeitiger Zersetzung. Auch bei monatelangem Liegen an der Luft verändert sich die Substanz nicht.

Bei dreistündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. wurde die Acetylgruppe aus dem Diamidoparaacettoluid nicht abgespalten. Diese grosse Beständigkeit der Verbindung findet ihre Erklärung darin, dass die concentrirte Salzsäure bei so hoher Temperatur zuerst wasserentziehend einwirkt und dieselbe in das beständigere salzsaure Amidoäthenyltoluylendiamin überführt.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure liefert Diamidoacettoluid einen kirschrothen Farbstoff, welcher durch Natriumacetat in braunen, amorphen Flocken gefällt wird, in Säuren und Alkalien gleich leicht löslich ist, ebenso löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Treibt man das Erhitzen des Diamidoacettoluids mit verdünnter Salpetersäure zu weit, so verschwindet auf einmal unter Entwicklung brauner Dämpfe der Stickoxyde die rothe Farbe der Lösung, und beim Eingiessen in Wasser fällt ein Nitrokörper in gelben Flocken aus.

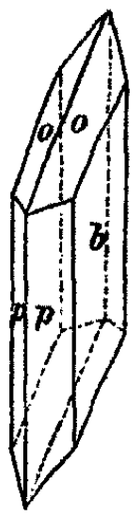
Aethenyltriamidotoluol,

(1) CH_3 . C_6H_2 . [(3)NH . C_2H_3 . (4)N] . (5) NH_2 oder

(1) CH_3 . C_6H_2 [(3)N . C_2H_3 (4)NH] (5) NH_2.

Als bei einem Reductionsversuch auf 1 Theil Dinitroacettoluid, 10 Theile concentrirter Salzsäure und 5 Theile Zinn angewandt wurden, und nachdem die erste stürmische Reaction sich eingestellt hatte, noch 5 Stunden lang auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt wurde, schied sich aus den stark eingedampften Lösungen des Reactionsproducts ein in anscheinend dem rhombischen System angehörenden Tafeln krystallisirendes Chlorhydrat aus. Aus alkoholischen Lösungen scheidet sich dasselbe in schneeweissen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus. Versetzt man die wässrigen Lösungen dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak, so fallen ölige Tropfen einer Base zu Boden, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Die so erhaltene Krystallmasse wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, wodurch man sie schliesslich in sehr gut ausgebildeten, durchsichtigen, dem monoklinen System angehörigen Krystallen erhielt.

Die krystallographischen Messungen, welche ich Hrn. Prof. Dr. K. Haushoffer verdanke, theile ich im Folgenden mit:



»Krystallsystem monoklin,

$a : b : c = 1.5813 : 1 : 0.8216,$

$\beta = 82^{0}\,44'.$

Kleine, lebhaftglänzende Krystalle der Combination $\infty\breve{P}\infty$ (b), ∞P (p), $-P$ (o), gewöhnlich tafelförmig nach $\infty\breve{P}\infty$; selten eine Andeutung von $\infty P\infty$.

	Gemessen	Berechnet
$p : o$	*136° 1′	— — (vorn)
$p : b$	*147° 29′	— —
$b : o$	*124° 32′	— —
$p : o$	102° 40′	102° 57′ (hinten).

Eine Auslöschungsrichtung auf b schneidet die Kante bp unter ca. 33° (im stumpfen Winkel β).«

Haushoffer.

Beim Erhitzen auf 100° C. schmilzt die Verbindung unter Verlust eines Moleküls Krystallwasser und erstarrt nachher beim Erkalten zu einer glasigen, klaren und durchsichtigen Masse. Bei der Analyse ergab dieselbe für ein Aethenyltriamidotoluol genau stimmende Zahlen:

I. 0.1537 g Substanz verloren bei 100° C. — 0.0155 g Wasser.

II. 0.2147 g der lufttrocknen Substanz gaben 0.4718 g Kohlensäure und 0.1476 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_9H_{11}N_3 + H_2O$
H_2O	10.08	—	10.05 pCt.
C	—	59.93	60.33 »
H	—	7.63	7.26 »

III. 0.1323 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 31.3 ccm feuchten Stickstoffs bei 20° C. und 729 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_3$
N	26.05	26.08 pCt.

Das Aethenyltriamidotoluol ist in siedendem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 100° C.

Acetyläthenyltriamidotoluol,

(1)CH_3 . C_6H_2[(3)NH . C_2H_3 . (4)N](5)NH . CO . CH_3 oder

(1)CH_3 . C_6H_2[(3)N . C_2H_3 (4)NH](5)NH . CO . CH_3.

Das Diamidoacettoluid veränderte sich auch nach mehrstündigem Kochen mit Eisessig nicht.

Uebergiesst man es mit Acetylchlorid, so löst es sich darin unter starker Wärmeentwicklung. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde die Lösung noch vier Stunden lang auf 140° C. erhitzt. Das Rohr öffnete sich ohne Druck. Das überschüssige Acetylchlorid wurde abdestillirt und der Rückstand aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt. Bei längerem Stehen schieden sich aus demselben kurze und derbe Nadeln aus, welche unscharf bei 130—150° C. schmolzen. Dieselben wurden nun mit Aether gewaschen und abermals aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen jetzt bei 166° C.

Unterdessen ist es mir aber gelungen, auf einem viel kürzeren Wege denselben Körper in grösseren, zu Analysen ausreichenden Mengen zu gewinnen.

Erhitzt man nämlich das Diamidoacettoluid mit Essigsäureanhydrid etwa fünf Minuten lang zum Kochen und lässt erkalten, so gesteht in kurzem die ganze Masse zu einem Brei weisser Nadeln. Dieselben wurden durch Absaugen von überschüssigem Essigsäureanhydrid befreit, auf porösem Porzellan getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Benzollösungen schieden sich sehr schöne, concentrisch gruppirte, atlasglänzende, weisse Nadeln aus, welche bei 166° schmolzen.

I. 0.2062 g Substanz gaben 0.4296 g Kohlensäure und 0.1162 g Wasser.

II. 0.0747 g Substanz gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoffs bei 23° C. und 718 mm Barometerstand.

	Gefunden	
	I.	II.
C	56.82	— pCt.
H	6.26	— »
N	—	14.02 »

Der analysirte Körper könnte seiner Bildungsweise nach das Triacetyltriamidotoluol oder das Acetyläthenyltriamidotoluol oder endlich das Diäthenyltriamidotoluol vorstellen.

Die erste Auffassung ist ausgeschlossen durch die Thatsache, dass auch das vorherbeschriebene Aethenyltriamidotoluol bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid denselben bei 166° C. schmelzenden Körper liefert.

Um zwischen den beiden übrigen Formeln zu entscheiden, war es nöthig:

1. das Verhalten der Verbindung bei höherer Temperatur, und

2. die Einwirkung der concentrirten Salzsäure oder auch der Alkalien auf dieselbe zu studiren.

Was nun den ersten Punkt anbetrifft, so konnte man auch bei wochenlangem Trocknen der Verbindung bei einer 110° C. nicht über-

steigenden Temperatur keine Gewichtsconstanz erzielen. Bei 130 bis 140° tritt schon eine tiefergreifende Zersetzung ein [1]).

Unterwirft man die vorliegende Substanz der Destillation, so tritt erst bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur, unter starkem Aufblähem der Masse, die Entwicklung gelber Dämpfe ein, welche in der Vorlage zu einer glasigen, braunen Masse erstarrten. Gleichzeitig tritt deutlicher Geruch nach Acetamid auf, wohl ein Zeichen der vor sich gehenden Zersetzung. Das Destillat konnte ich der geringen Menge halber weder weiter reinigen noch analysiren.

Von besonderem Interesse war das Studium des Verhaltens der bei 166° C. schmelzenden Substanz gegen concentrirte Salzsäure. Im Jahre 1877 hat nämlich H. Salkowski in Gemeinschaft mit C. Rudolph [2]) gefunden, dass bei zehnstündigem Kochen des von der Chrysanissäure sich ableitenden Triamidobenzols mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3(NH.C_2H_3O)(N_2H.C_2H_3) + 2H_2O$$

entsteht, welche beim Behandeln mit Salzsäure in das salzsaure Salz des Aethenyltriamidobenzols übergeht. Es war nun sehr wahrscheinlich, dass auch die von mir dargestellte Verbindung durch concentrirte Salzsäure in salzsaures Aethenyltriamidotoluol übergeführt wird. In der That erhielt ich durch mehrstündiges Kochen der fraglichen Substanz mit concentrirter Salzsäure die anscheinend dem rhombischen

---

[1]) Ich theile in Folgendem die Analysen der Substanz mit, welche so lange getrocknet war, bis sie 32.04 pCt. von ihrem Gewicht verloren hatte. (Der Formel

$$CH_3.C_6H_2\begin{cases}NH.COCH_3\\ N\\ NH\end{cases}C.CH_3 + 1\tfrac{1}{2}C_3H_4O_3$$

entspricht der Gewichtsverlust von 30.71 pCt.; während der Formel

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases}N\\ N\\ N\end{cases}\begin{matrix}C.CH_3\\ \\ C.CH_3\end{matrix} + (1\tfrac{1}{2}C_2H_4O_2 + H_2O)$$

36.86 pCt. entsprechen.)

I. 0.2252 g Substanz gaben 0.5121 g Kohlensäure und 0.1181 g Wasser.

II. 0.1189 g Substanz gaben 19.0 ccm feuchten Stickstoffs bei 20° C. und 720 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{11}H_{13}N_3O$	$C_{11}H_{11}N_3$
C	62.01	—	65.02	71.35 pCt.
H	5.82	—	6.40	5.94 »
N	—	17.39	20.68	22.70 »

[2]) H. Salkowski, diese Berichte X, 1692.

System angehörenden, sehr dünnen Täfelchen, welche unter dem Mikroskop die charakteristischen Abstumpfungen der spitzen Ecken zeigten, welche ich manchmal auch bei salzsaurem Aethenyltriamidotoluol beobachtet habe. Versetzt man die wässrige Lösung dieses salzsauren Salzes mit Ammoniak, so krystallisirt in kurzer Zeit das Aethenyltriamidotoluol aus, welches durch Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als solches erkannt wurde.

Die ursprüngliche, bei 166° C. schmelzende Verbindung kann somit nichts anderes sein, als das Acetyläthenyltriamidotoluol, welches anderthalb Moleküle Krystalleisessig enthält und für welches die Theorie:

57.26 pCt. Kohlenstoff,
6.48 » Wasserstoff,
14.33 » Stickstoff

fordert.

Auf Grund dieser und Salkowski's früher erwähnter Beobachtung erscheint es sehr wahrscheinlich, dass bei der Condensation eines acetylirten resp. benzoylirten *o*-Diamins zur Anhydrobase der Wasseraustritt in der Weise stattfindet, dass das Sauerstoffatom des Carbonyls mit zwei Wasserstoffatomen verschiedener Ammoniakreste austritt.

Dem Hobrecker'schen Aethenyltoluylendiamin würde dann die Formel

$$(1)\,CH_3 . C_6H_3\begin{cases}(3)NH\\(4)\ N\end{cases}C_2H_3$$

zukommen müssen, dem beschriebenen Acetyläthenyltriamidotoluol die Formel

$$(1)\,CH_3 . C_6H_2\begin{cases}(3)NH\\(4)\ N\\(5)\,NH . CO . CH_3 .\end{cases}C_2H_3$$

Nitroäthenyltoluylendiamin,

$$(1)\,CH_3 . C_6H_2\,[(3)NH . C_2H_3 . (4)N]\,(?)NO_2 .$$

Es war von Interesse zu erfahren, ob man vom Aethenyltoluylendiamin ausgehend zu demselben Aethenyltriamidotoluol gelangen könne, wie vom Dinitroacettoluid.

Zu dem Ende wurde aus Mono-*m*-nitroacettoluid nach Hobrecker's Angaben das Aethenyltoluylendiamin dargestellt. Dasselbe wurde unter Kühlung in die vierfache Gewichtsmenge Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) eingetragen, in der es sich ohne merkliche Temperaturerhöhung löste. Das Reactionsproduct wurde dann in das etwa fünf-

bis zehnfache seines Volumens kalten Wassers gegossen und einige Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich dann röthliche Nädelchen eines, wie Ladenburg[1]) angiebt, salpetersauren Nitroäthenyltoluylendiamins aus, aus deren wässriger Lösung Ammoniak das freie Nitroäthenyltoluylendiamin ausfällt. Da indess die Menge des sich freiwillig ausscheidenden Nitrats ziemlich gering war, so wurden die Filtrate von demselben mit Soda neutralisirt. Dabei fallen harzige Klumpen aus, welche abfiltrirt, in siedendem, ammoniakhaltigen Wasser gelöst, noch bedeutende Mengen von reinem Nitroäthenyltoluylendiamin ausscheiden.

Das Nitroäthenyltoluylendiamin scheint Ladenburg nicht in den Händen gehabt zu haben, weswegen ich die Verbindung analysirte und die Eigenschaften desselben hier angeben möchte. In siedendem Wasser ziemlich löslich, scheidet sich dieser Körper beim Erkalten der Flüssigkeit fast völlig aus in hübschen, zu Büscheln vereinigten, derben Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser ihren gelben Farbenton völlig verlieren. In gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Eisessig ist die Substanz grösstentheils, besonders in der Hitze sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 201—202° C. und enthält kein Krystallwasser.

I. 0.2156 g Substanz (bei 110° C. getrocknet) gaben 0.4496 g Kohlensäure und 0.0981 g Wasser.

II. 0.0985 g Substanz (lufttrocken) gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoffs bei 20° C. und 720 mm Barometerstand[2]).

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_9H_9N_3O_2$
C	56.78	—	56.54 pCt.
H	5.05	—	4.71 »
N	—	20.77	21.98 »

Das Reductionsproduct dieses Nitroäthenyltoluylendiamins in reinem Zustande zu gewinnen, gelang mir bis jetzt nicht. Ebenso hat die Reduction des Dinitroacettoluids mit alkoholischem Schwefelammonium bis jetzt kein bestimmtes Resultat ergeben.

Es muss somit vorläufig unentschieden bleiben, welche Constitution dem beschriebenen Nitroäthenyltoluylendiamin zukommt.

Die mitgetheilten Versuche habe ich in den Laboratorien der Landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin und der Technischen Hochschule in München ausgeführt.

München, 20. März 1886.

[1]) Diese Berichte VIII, 677.

[2]) Der etwas zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt ist wohl durch geringen Feuchtigkeitsgehalt der Substanz zu erklären.

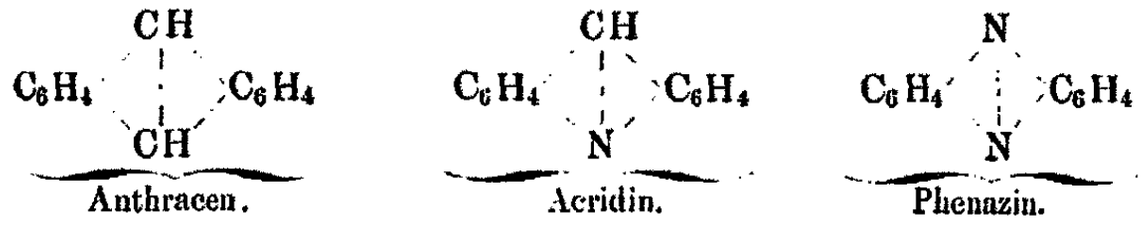
152. V. Merz: Ueber das Methylphenazin.

(Eingegangen am 23. März.)

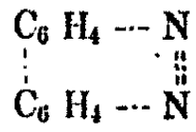
Wie im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführte, theils schon veröffentlichte, theils noch mitzutheilende Versuche zeigen, wirken die aromatischen Monamine auf mehrwerthige Phenole durchweg viel leichter ein als auf einwerthige solche Verbindungen.

Ohne Zweifel war nun von besonderem Interesse die Wechselwirkung auch der mehrwerthigen Amine und Phenole und zwar namentlich der beiderseitigen Orthoverbindungen kennen zu lernen.

Durchgreifende Reaction vorausgesetzt, müssen sich ja aus solchen Körpern die Hydroverbindungen von Substanzen bilden, welche zu den Acridinen in derselben Beziehung stehen, wie diese zu den Anthracenen. Derartige Substanzen könnten etwa Phenazine (in Abkürzung für Diphenylenazine) genannt werden.



Möglicher Weise übrigens ist die Grundform der Phenazine schon bekannt und in dem auf jeden Fall isomeren sogenannten Azophenylen gegeben. Dieser Name lässt allerdings auf die Stickstoffgruppe $\leftarrow N=N\rightarrow$ schliessen und passt eher für eine Verbindung:



Auch figurirt eine bezügliche Formel in den meisten Lehrbüchern, während der Entdecker des Azophenylens, Ad. Claus [1]), den Ausdruck



für zuverlässiger hält.

Auf meinen Wunsch hat Herr J. Klingel und nach dessen bald erfolgter Abreise Herr C. Ris Versuche zunächst über die Einwirkung des Brenzcatechins auf das leicht zugängliche *o*-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) vorgenommen.

Diese Versuche sind allerdings noch nicht weit gediehen, aber da die Darstellung von Phenazinen auch von anderer Seite [2]) ange-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 1.

[2]) Bernthsen, diese Berichte XIX, 420.

strebt wird, so rechtfertigt sich, die bisher erlangten Resultate jetzt schon kurz mitzutheilen.

Zunächst, beim Erhitzen gleicher Moleküle Brenzcatechin und *o*-Toluylendiamin im Einschmelzrohr, zeigte sich, dass unterhalb 200° keine wesentliche Reaction stattfindet. Durch Aufnahme des Rohrinhaltes in Wasser und Umkrystallisiren schliesslich aus Petroläther wurde zwar eine anscheinend einheitliche, in nahezu weissen Nädelchen krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 78° erhalten, aber ihre Analyse liess auf eine molekulare Brenzcatechin-Toluylendiaminverbindung: $C_6H_6O_2 . C_7H_{10}N_2$, schliessen, und diese Vermuthung hat sich bestätigt.

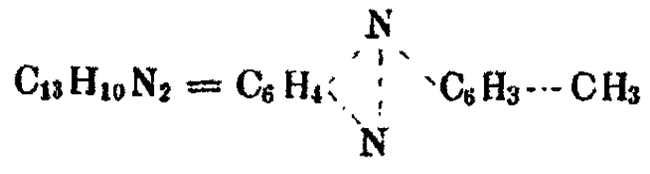
Oberhalb 200 bis 220° wirken das *o*-Dioxybenzol und *o*-Diamin langsam, unter Wasserbildung, aufeinander ein. Höhere Temperatur muss, da sonst viel unerquickliche Substanz entsteht, vermieden werden.

Das Versuchsrohr enthielt nach circa 50stündiger Operationsdauer, ausser vielen Wassertröpfchen, eine von derben, nur wenig gefärbten Blättchen bestehende Masse mit grünem Schimmer an der Oberfläche. Durch warmes Wasser wurde alles noch unveränderte Amin und Phenol entfernt und dann der blättrige Rückstand anhaltend unter Rückfluss mit Weingeist erhitzt, in dem er sich allerdings nicht unverändert (weil die Luft zutreten konnte) löste.

Die zunächst concentrirte, dunkel gefärbte Lösung liess auf Zusatz von Wasser eine flüssige, schwarze Masse fallen, später folgten hellere Flocken; aus dem heissen Filtrat krystallisirten hellgelbe Nadeln, und vermehrten sich bis zur Breibildung. Neuerdings wie oben partiell gefällt, lieferte die dunkle Ausscheidung auch eine neue Partie Nadeln.

Der nadlige Körper schmilzt bei 117°, sublimirt wieder zu Nadeln, geht mit Wasserdampf langsam über und destillirt für sich nicht ohne Zersetzung gegen 350°; sein Dampf bewirkt Hustenreiz und Niessen. Durch kalten Petroläther und selbst durch kochendes Wasser wird diese Substanz nur spärlich, von den andern üblichen Solventien aber leicht gelöst.

Ihre Analyse (von Herrn Ris ausgeführt) stimmte nicht auf das erwartete Dihydroderivat des Methylphenazins, sondern auf dieses selbst:



$C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4 \langle N \cdot C_6H_3 \cdots CH_3 \rangle N$

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	80.00	80.00	80.12	80.41 pCt.
H	5.46	5.22	5.06	5.15 »
N	—	—	14.66	14.44 »

Das Methylphenazin (Phentolazin) besitzt basische Eigenschaften und löst sich in verdünnten Säuren unter gelber Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt blutrothe Lösung.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung in verdünnter Salzsäure scheiden sich hellgelbe Blättchen aus, welche beim Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Weingeist röthlichgelb wurden und nach dem Trocknen bei 100—120° wasserfrei waren. Der Platingehalt stimmte dann für die Verbindung $(C_{13}H_{10}N_2 . HCl)_2 PtCl_4$.

	Gefunden		Berechnet
Pt	24.48	24.31	24.38 pCt.

Das gefällte Platindoppelsalz enthielt 6, das aus Weingeist krystallisirte nur 3 Moleküle Wasser.

	Gefunden		Berechnet.	
H_2O	12.55	6.61	11.93	6.34 pCt.

Die Pikrinsäureverbindung des Methylphenazins

$$C_{13}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$$

ist in kaltem Benzol nur schwer löslich; aus heisser Lösung schiesst sie in gelben, kugligen Krystallaggregaten an; sie schmilzt unter Schwärzung gegen 168°.

Gefunden 54.59, berechnet nach der obigen Formel 54.14 pCt. Pikrinsäure.

Leitet man in eine kalte alkoholische Lösung des Phenazins, nach Zusatz von etwas Ammoniak, Schwefelwasserstoff, so gesteht sie zu einem Brei aus weissen, silberglänzenden Blättchen. Ohne Zweifel entsteht der gleiche Körper auch beim Erhitzen von Brenzcatechin mit *o*-Toluylendiamin, aber er verändert sich rasch unter dem Einflusse der Luft. Seine Reingewinnung macht daher einige Umstände. Der Körper erinnert an das Hydrazobenzol und muss wohl das Hydromethylphenazin sein. Einlässliche Mittheilungen später.

Die Ausbeute an reinem Methylphenazin betrug bis jetzt nur etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Brenzcatechins. Möglicherweise lässt sich das Brenzcatechin durch das wohlfeilere Guajacol ersetzen.

Vergleicht man die vorhin besprochenen Eigenschaften und Reactionen des Methylphenazins mit den Angaben von Claus (l. c.) über sein Azophenylen, so wird in der That sehr wahrscheinlich, dass homologe Körper vorliegen.

Behufs des sichern Entscheids wird Herr Ris ermitteln, ob sich das Azophenylen aus Brenzcatechin und *o*-Phenylendiamin darstellen lässt, dann beabsichtigt er auch andere Diamine und zweiwerthige Phenole, zudem Orthoamidophenole in den Bereich seiner Versuche zu ziehen und hofft, über diese später ausführlich zu berichten.

Noch sei hier erwähnt, dass das Aethylendiamin, welches mannigfach an die aromatischen Orthodiamine erinnert [1]), vermuthlich auch wie diese mit den zweiwerthigen Phenolen der Orthoreihe reagiren wird.

Das etwaige Condensationsproduct aus Brenzcatechin und Aethylendiamin ist vielleicht ein Dihydroderivat der von O. Fischer und E. Täuber [2]) beim Abbau des Harmins erhaltenen Base $C_8H_8N_2$.

Derartige Verbindungen lassen sich übrigens sehr wahrscheinlich in derselben Weise aus den aromatischen Orthodiaminen darstellen, wie das Diäthylendiamin aus dem Aethylendiamin und ausserdem sollte, im Hinblick auf die Existenz des Triäthylendiamins, die Darstellung auch diesem entsprechender, also tertiärer, aliphatisch-aromatischer Diamine möglich sein.

Zürich, Universitätslaboratorium.

153. Wilhelm Kalmann: Beitrag zur Titerstellung von Jodlösungen.

(Eingegangen am 24. März.)

Die einzige heute in Anwendung stehende Methode den Wirkungswerth einer Jodlösung zu bestimmen erfordert die Herstellung einer Lösung von bekanntem Jodgehalte, durch Auflösen einer gewogenen Menge resublimirten Jodes in jodkaliumhaltigem Wasser bereitet.

Mittelst dieser Jodlösung wird nun eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron titrirt, welche ihrerseits zur Feststellung des Wirkungswerthes der zu untersuchenden Jodlösung dient. So genau diese Methode auch ist, wenn sie mit der nöthigen Sorgfalt durchgeführt wird, so verdient sie doch den Vorwurf der Umständlichkeit, wodurch der Wunsch nach einer rascher durchführbaren und einfacheren Methode der Titerstellung von Jodlösungen gerechtfertigt erscheint, umsomehr da sich sowohl Jodlösungen als auch solche von unterschwefligsaurem Natron nur kurze Zeit halten und häufige Nachtitrirung erfordern.

Ich habe auf Grundlage bekannter Processe eine sehr einfache Methode zur Titerstellung von Jodlösungen versucht, welche mit der vorhin kurz beschriebenen Methode verglichen sehr gut überein-

[1]) Mason, diese Berichte XIX, 112.
[2]) Diese Berichte XVIII, 400.

stimmende Zahlen liefert. Meine Methode basirt auf folgenden Processen:

$$1.\ J_2 + H_2S = 2HJ + S$$
$$2.\ HJ + NaOH = NaJ + H_2O.$$

Ein gemessenes Volumen der zu titrirenden Jodlösung wird in ein Becherglas gegeben, etwas mit Wasser verdünnt und sodann Schwefelwasserstoffgas bis zur eintretenden Entfärbung durchgeleitet.

Die durch Schwefelabscheidung milchige Flüssigkeit wird mit Methylorange, welches bekanntlich auf Schwefelwasserstoff nicht reagirt, versetzt und die Jodwasserstoffsäure mit $^1/_{10}$ Normallauge bis zur eintretenden Gelbfärbung titrirt.

Aus der verbrauchten Menge $^1/_{10}$ Normallauge (1 ccm = 0.0127 g Jod) berechnet man den Jodgehalt.

Beleganalysen.

1. Eine Jodlösung, welche im Cubikcentimeter = 0.003559 g Jod enthielt, wurde nach obiger Methode titrirt:

50 ccm derselben erfordern 14 ccm $^1/_{10}$ Normallauge entsprechend 0.1778 g Jod oder 1 ccm Jodlösung = 0.003556 g Jod.

2. Eine Jodlösung, welche im Cubikcentimeter = 0.004325 g Jod enthielt, nach obiger Methode titrirt, ergab folgende Resultate:

50 ccm Jodlösung erfordern 16.9 ccm $^1/_{10}$ Normallauge entsprechend 0.21463 g Jod oder 1 ccm = 0.004293 g Jod.

40 ccm derselben Jodlösung erfordern 13.65 ccm $^1/_{10}$ Normallauge entsprechend 0.173355 g Jod oder 1 ccm = 0.004334 g Jod.

30 ccm derselben Jodlösung erfordern 10.2 ccm $^1/_{10}$ Normallauge entsprechend 0.12954 g Jod oder 1 ccm = 0.004318 g Jod.

Das Mittel aller drei Bestimmungen, welche in kaum einer halben Stunde ausgeführt waren, ergiebt

1 ccm = 0.004315 g Jod.

Bielitz, Laboratorium der K. K. Staatsgewerbeschule, im März 1886.

154. Conrad Laar: Ueber die Hypothese der wechselnden Bindung.

(Eingegangen am 23. März.)

In einer im vorigen Jahrgang dieser Berichte[1]) veröffentlichten Abhandlung habe ich, veranlasst durch eine Bemerkung von Zincke, und unter Anlehnung an eine schon vor längerer Zeit von Kekulé ausgesprochene Idee, darauf hingewiesen, dass die verschiedenen Bildungs- und Umsetzungsformeln, welche man für zahlreiche Verbindungen annehmen muss, in manchen Fällen wohl auch als Constitutionsformeln die gleiche Berechtigung besitzen, insofern die Bindungsverhältnisse namentlich des leicht beweglichen Wasserstoffs in Folge intramolekularer Atomschwingungen fortwährend wechselnde sein möchten. Die gegenseitige Beziehung derartiger Formeln, durch welche, im Sinne dieser Hypothese, nicht isomere, sondern identische Körper dargestellt werden, habe ich als Tautomerie bezeichnet. Im Nachfolgenden möge es mir nun gestattet sein, den damaligen Betrachtungen noch einige wesentliche Ergänzungen, auch einzelne Berichtigungen, hinzuzufügen.

§ 1. Zunächst muss ich nachträglich hervorheben, dass im Jahre 1876 auch Butlerow, gelegentlich seiner Arbeit über das Isodibutylen[2]), den Gedanken ausgesprochen hat, die Moleküle gewisser Verbindungen möchten continuirlichen isomeren Umwandlungen unterworfen sein, so dass demnach die Frage nach einer bestimmten Structur derselben eine müssige sei. Es scheint indessen aus seinen Auseinandersetzungen hervorzugehen, dass er sich den Vorgang, wenigstens im allgemeinen, nicht intra-, sondern intermolekular denkt. Er bezieht sich u. a. auf die Pfaundler'sche Theorie der Dissociation[3]), während ich mich vielleicht eher auf die von Maxwell[4]) und E. Wiedemann[5]) für die Spectralerscheinungen aufgestellten Theorien berufen könnte. Wie indessen die Anschauungen aller dieser Physiker auf die von Clausius geschaffenen Grundlagen zurückzuführen sind, so glaube ich auch, dass die von Butlerow und von mir ausgesprochenen Ansichten sich gegenseitig ergänzen werden, handelt es sich doch auch

[1]) S. 648.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 189, 76. Hr. Prof. Butlerow war so freundlich, mich durch Uebersendung eines Separatabdruckes derselben Arbeit aus den Mémoires de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg auf seine diesbezüglichen theoretischen Bemerkungen aufmerksam zu machen.

[3]) Pogg. Ann. 131, 55; Jubelband, 182.

[4]) Theorie der Wärme; deutsch von Neesen, S. 371; von Auerbach, S. 319.

[5]) Wied. Ann. 5, 500.

bei dem von mir angenommenen Wechsel der Bindungszonen so zu sagen um vorübergehende intramolekulare Dissociation.

§ 2. Ebenso aber hoffe ich auch, dass der Gegensatz, in welchem die vorgeschlagene Hypothese sich mit den herrschenden Lehren zu befinden scheint, nicht ein unausgleichbarer sein wird. Bekanntlich nehmen die meisten Chemiker auf Grund der von Prof. v. Baeyer entwickelten Anschauungen für die hier in Frage kommenden Verbindungen sog. Pseudoformen, oder Nebenformen, wie Rathke[1]) sagt, an; um es mit einem Worte kurz auszudrücken: der Hypothese der Tautomerie steht die der »Pseudomerie« entgegen. So weit diese Hypothese nur den Uebergang labiler Gruppirungen in stabile voraussetzt, kann man weniger erhebliche Einwände dagegen machen; wenn sie aber, wie dies thatsächlich geschieht, gelegentlich auch den umgekehrten Vorgang annimmt, so dürfte von da bis zu völligem Verschmelzen mit der Hypothese der Tautomerie nur noch ein Schritt sein; denn, so wie sie jetzt vorgetragen wird, scheint doch die Annahme einer derartigen Atomwanderung gar zu sehr an die Idee der prädisponirenden Wahlverwandtschaft zu erinnern.

Eine Umlagerung pseudomerer Verbindungen in stabile wird man allerdings immer zugeben müssen; namentlich dann, wenn es sich nicht um Wasserstoff-, sondern um Metallverbindungen handelt. Es ist aber, wie ich glaube, nicht gerechtfertigt, aus dem Verhalten der in irgend eine Verbindung eingeführten Metalle — ebenso wie auch organischen Radicale — ohne weiteres auf dasjenige des durch seine amphotere Natur ausgezeichneten Wasserstoffs schliessen zu wollen.

Bereits in meiner ersten Abhandlung über die Tautomerie habe ich darauf hingedeutet, dass man neben dem mehr in die Augen springenden Platzwechsel des Wasserstoffs auch den gewissermaassen inneren Wechsel einfacher und mehrfacher Bindung nicht übersehen dürfe. Zweifelsohne spielt der letztere bei der in Rede stehenden Erscheinung eine sehr wichtige Rolle. In seinen interessanten Arbeiten über die Polyacetylencarbonsäuren hat Baeyer[2]) dargethan, dass Häufung dreifacher Bindungen eine bis zur Explosivität sich steigernde Gleichgewichtsstörung innerhalb des Moleküls hervorrufen kann, und die theoretischen Schlussfolgerungen, zu welchen er hinsichtlich des Wesens der mehrfachen Bindung gelangt ist, haben durch die neueren Untersuchungen von Fittig[3]), sowie Nietzki und Benckiser[4]) eine scheinbare Stütze gefunden. Dennoch liegt es

[1]) Diese Berichte XVIII, 3110.
[2]) Diese Berichte XVIII, 679, 2277.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2526, 3410.
[4]) Diese Berichte XIX, 305.

meines Erachtens näher, mit R. Schiff[1]) auch auf die mehrfachen Bindungen den Begriff der Lücke, wie er von Kekulé, Erlenmeyer und Fittig gefasst wurde, auszudehnen. Die gleichgewichtsstörende Wirkung dieser Lücken oder intramolekularen Vacuolen wird nicht, wie bei den von Baeyer angenommenen gespannten Affinitätsaxen, eine active, sondern eine mehr passive, gewissermaassen saugende sein[2]). Unter diesem Gesichtspunkte würde man sich dann den Vorgang der tautomeren Umlagerungen derart zu denken haben, dass in erster Phase das leichtbewegliche Wasserstoffatom nach einer bestehenden Lücke hingedrückt werde, dass hierdurch an dem verlassenen Platze eine neue Lücke auftrete, wodurch dann das Atom die Tendenz erhält, in zweiter Phase seine Bahn in umgekehrter Richtung wieder zurückzulegen. Zu eigentlichen Schwingungen wird es allerdings vielleicht nur bei den Gasmolekülen kommen, während in den anderen Aggregatzuständen in Folge unausgesetzten Zusammentreffens mit anderen Molekülen eine ziemlich unregelmässige Hin- und Herverschiebung resultiren wird.

Es wirft sich noch die Frage auf, wie weit die Hypothese sich werde durchführen lassen, und es könnte hier vielleicht der Einwand erhoben werden, dass Atomgruppen, welche in gewissen Verbindungen derselben zu entsprechen scheinen, in anderen Fällen sich als stabil resp. pseudomer, wenn nicht gar thatsächlich isomer, erweisen. Hiergegen ist indessen zu bemerken, dass einerseits die Reactionen zum Auffinden von z. B. Hydroxyl, Imid, Carbonyl doch wohl keine absolute Beweiskraft zu besitzen scheinen, vielmehr unter dem Einfluss der übrigen Atome des Moleküls, der chemischen Influenz, wie Lellmann[3]) sagt, häufig versagen — und dass andererseits auch die Beweglichkeit der betreffenden Atomcomplexe von ähnlichen Be-

---

[1]) Diese Berichte XV, 1274.

[2]) So darf man vielleicht in dem von Sandmeyer (diese Berichte XVIII, 1499) beobachteten Uebergang der Phtalonitrilsäure $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\C\equiv N\end{matrix}$ in Phtalimid $C_6H_4\begin{matrix}C{=}O\\C{=}NH\end{matrix}O$, sowie der durchaus analogen von Wallach (Ann. Chem. Pharm. 214, 263) constatirten Umlagerung des Körpers

$$\begin{matrix}CCl_2{-}N(C_2H_5)_2\\C\equiv N\end{matrix} \quad \text{in} \quad \begin{matrix}CCl{=}NC_2H_5\\CCl{=}NC_2H_5\end{matrix}$$

einen innerhalb des molekularen Systems sich documentirenden »horror vacuoli« erblicken.

[3]) Diese Berichte XVII, 2723.

dingungen, wie von der Masse und dem besonderen Bau des Moleküls sehr wohl abhängig sein könne. So scheint es namentlich, als ob in manchen Fällen eine Anhäufung beweglicher Gruppen nothwendig sei, damit die Tautomerie actuell werde.

§ 3. Wenn man die Verbindungen, bei welchen eine Tautomerie anzunehmen ist, der vergleichenden Durchsicht unterwirft, so findet man alsbald, dass die die Erscheinung bedingenden Atomgruppen sich auf zwei Typen zurückführen lassen: den der Triaden oder Perissaden und den der Dyaden oder Artiaden.

Ersterer ist charakterisirt durch eine Reihe von drei, auch wohl fünf oder sieben, mehrwerthigen Atomen, welche durch eine einfache und eine doppelte, resp. durch abwechselnd einfache und doppelte Bindungen zusammengehalten werden, und zwar in auf einander folgenden Zeitmomenten alternirend; diesem inneren Bindungswechsel entsprechend, ist ein Wasserstoffatom alternirend an das eine oder das andere der beiden endständigen Atome geknüpft, dergestalt, dass es sich stets in entgegengesetzter Richtung bewegt, wie die sich gleichsam verschiebenden Affinitätslücken. Der Uebersichtlichkeit wegen ist es zweckmässig, die Pentaden und Heptaden als in einem Atom condensirte Triaden aufzufassen.

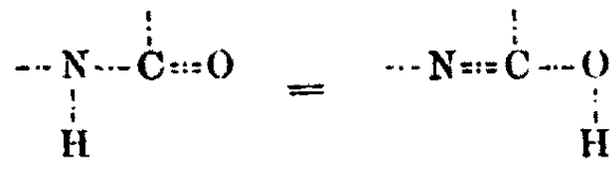
Beim zweiten Typus ist das Wasserstoffatom alternirend an zwei benachbarte mehrwerthige Atome gebunden, und seine Bewegung ist zweifelsohne gleichfalls durch die Wirkung wechselnder Affinitätslücken bedingt.

Typus der Triaden.

Eine einfache Triade kann offenbar im allgemeinen als mittleres Element nur entweder Kohlenstoff oder Stickstoff enthalten; hiernach gliedert sich der Typus zunächst in zwei Abtheilungen, welche, je nachdem von den Endgliedern keines, eins oder beide durch Kohlenstoff vertreten sind, zweckmässig weiter in zusammen sechs Classen zerlegt werden.

Zur I. Classe, mit einem einzigen mittelständigen Kohlenstoffatom, gehören vermuthlich vier tautomere Atomgruppen.

Die erste Gruppe:

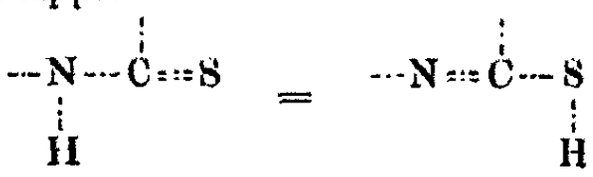


ist die der Amido- resp. Imidoverbindungen im allgemeinen und scheint dieselbe in beiden Phasen auch bei der Cyanursäure, der Benzhydroxam- oder -hydroximsäure Lossen's[1]), sowie den

[1]) Diese Berichte XVIII, 1189.

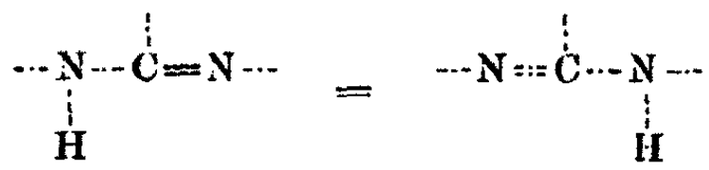
Lactam- oder Lactimderivaten des Pyridins, Chinolins, Indols und Chinoxalins vorzukommen.

Die zweite Gruppe:



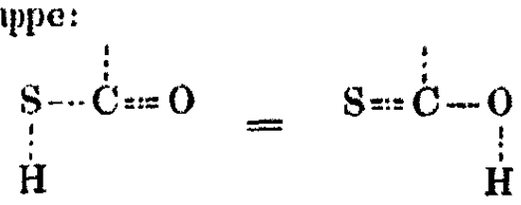
ist die der entsprechenden Thiamidokörper.

Die dritte Gruppe:



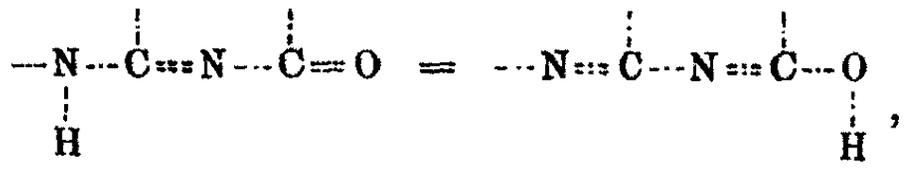
ist für die Amidine bezeichnend und findet sich, wie ich glaube, tautomer auch beim Melamin, den Amidoximen Tiemann's [1]), den Anhydrobasen, z. B. der *m-p*-Anhydracetdiamidobenzoësäure von Kaiser [2]), und den Amidochinoxalinen von Bladin [3]).

Die vierte Gruppe:

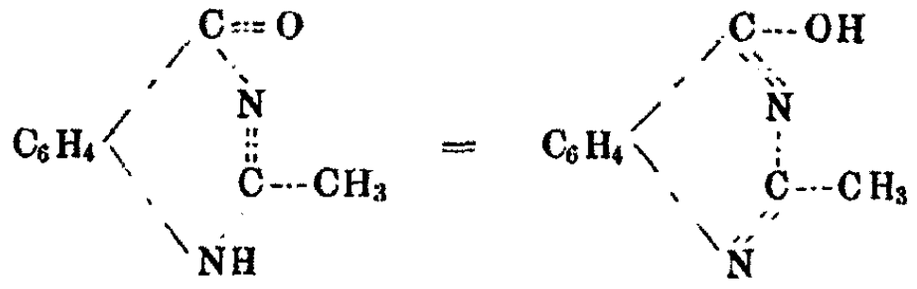


endlich kann möglicherweise in den Thiosäuren angenommen werden, da Klinger [4]) die Existenz der Fleischer'schen *p*-Thiobenzoësäure sehr zweifelhaft gemacht hat.

Durch Condensation zweier Triaden dieser Klasse entsteht nun die Pentade



welche z. B. in dem Anhydracetanthranilamid von Weddige [5])



enthalten ist.

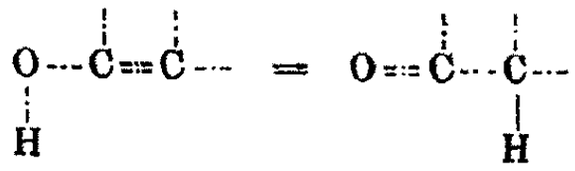
---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1060.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2949.
[3]) Diese Berichte XVIII, 666.
[4]) Diese Berichte XV, 864.
[5]) Journ. f. pr. Chem. [2] XXXI, 124.

Die drei ersten Gruppen dieser Classe treten frei als Cyansäure, Thiocyansäure und Cyanamid auf. In diesen Körpern wäre dann allerdings nicht die einfache Verschiebung einer Affinitätslücke, sondern der Wechsel zweier doppelten Bindungen mit einer einfachen und einer dreifachen anzunehmen.

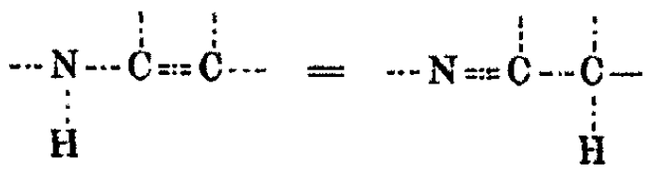
Bei der II. Classe ist neben dem mittleren noch ein endständiges Kohlenstoffatom vorhanden.

Die dahin gehörige Gruppe



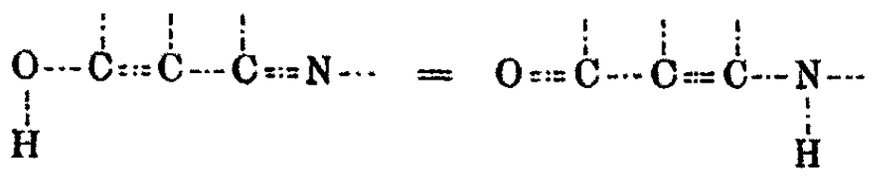
kann allgemein als die der Phenol- und Ketonverbindungen bezeichnet werden. Es scheint hier die Tautomerie, ausser in den Ketonsäuren, namentlich dann einzutreten, wenn sich mehrere solcher Gruppen in einem Molekül vereinigen, wie bei den Chinonhydrürverbindungen und dem Phloroglucin, deren eigenthümliche Doppelnatur durch die neuesten Forschungen des unermüdlichen Baeyer[1]) aufgedeckt wurde.

Durch die Gruppe

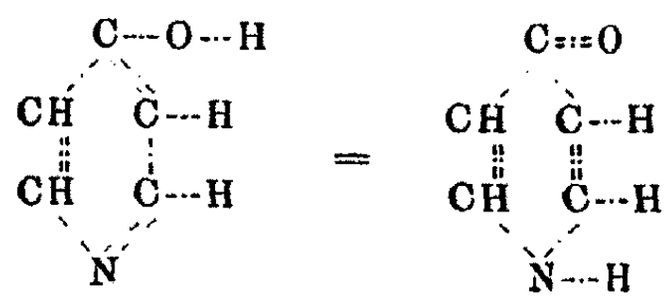


werden die den Phenolen oder tertiären Alkoholen entsprechenden Aminverbindungen, resp. die aus den Ketonen ableitbaren, als »Ketimine« zu bezeichnenden Körper repräsentirt, wie sie in der Amido-, der Anil- und der Uramidoacetessigsäure von Behrend[2]) vorliegen.

Diese beiden Gruppen können sich nun zu der Pentade



condensiren, wie es in den *p*-Pyridonen:

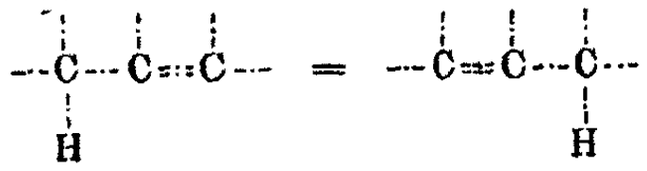


[1]) Diese Berichte XVIII, 3454; XIX, 159, 428.

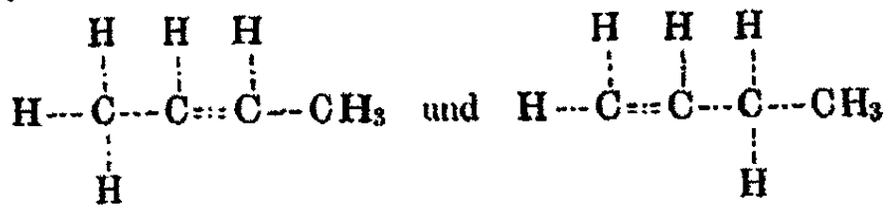
[2]) Ann. Chem. Pharm. 229, 1.

der Fall ist. Wenn bei den analogen Derivaten des Acridins Jourdan[1]) Isomerie nachgewiesen hat, so ist letztere hier wohl durch einen festeren Molekularbau bedingt.

Die III. Classe wird durch die ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe



gebildet, bei welcher indessen die Beweglichkeit in Folge Anhäufung der Kohlenstoffatome sehr herabgedrückt ist, wie aus der Isomerie der Butylene

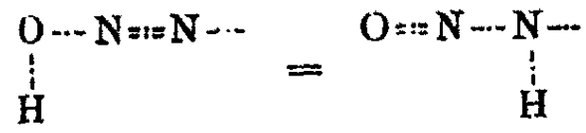


und der Homologen derselben Reihe hervorgeht. Umlagerungen im gewöhnlichen Sinne kommen aber in diesem Complexe häufig vor, nicht nur bei den Kohlenwasserstoffen selbst, sondern auch den Carboxylderivaten derselben, wie in der Gruppe der Croton- und Mesaconsäure.

Unter besonderen Umständen ist jedoch der Kern dieser Gruppe eines alternirenden inneren Bindungswechsels fähig, wie aus alsbald zu Besprechendem hervorgeht.

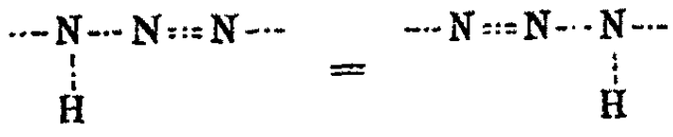
Die IV. Classe enthält, im geraden Gegensatz zur soeben betrachteten, kohlenstofffreie Triaden.

Die erste derselben:



könnte man im Diazobenzolhydrat annehmen, sofern man mit Ost[2]) die Auffassung dieses Körpers auch als Nitrosoanilin zuläßt.

Die zweite Triade



liegt vielleicht den Amidodiaziden zu Grunde, wenigstens kann eine derartige Ansicht durch die Untersuchungen von Sarauw[3]) nicht als exact widerlegt gelten.

---

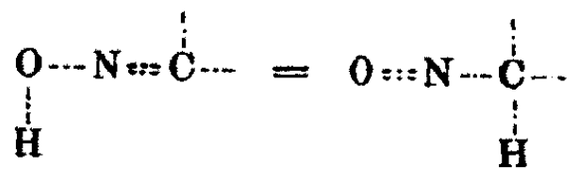
[1]) Diese Berichte XVIII, 1444.

[2]) von Gorup-Besanez' Lehrb. d. organ. Chem. S. 505.

[3]) Diese Berichte XIV, 2442.

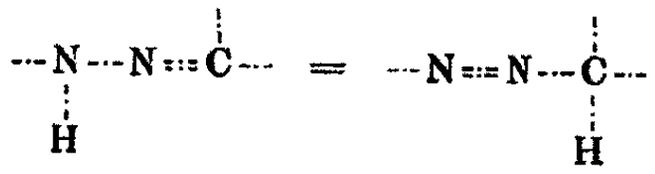
Bei der V. Classe tritt neben das mittelständige Stickstoffatom ein Kohlenstoffatom, so dass die entstehenden Atomcomplexe den entsprechenden der ersten Classe isomer werden.

Die Gruppe

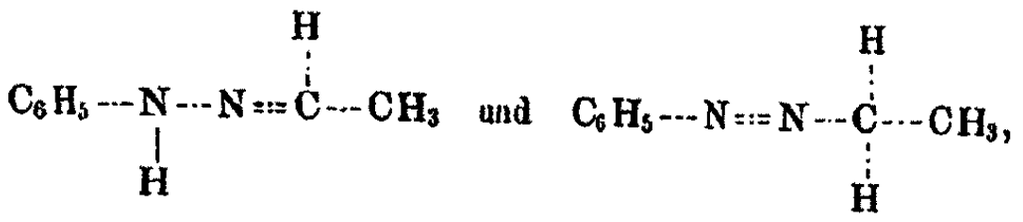


wäre die der Oxime, bezw. Nitrosokörper, welche nach Victor Meyer und Ceresole[1]) allerdings nur in der ersten Form existenzfähig sein sollen.

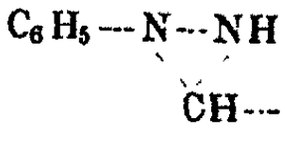
Die Gruppe



würde gewissen Hydrazin- resp. Azoverbindungen entsprechen; indessen scheint diese Gruppe an und für sich Isomerie zu erzeugen, da nach den z. Th. in Gemeinschaft mit Ehrhard veröffentlichten Untersuchungen von E. Fischer[2]) das Aethylidenphenylhydrazin und das Aethylphenylazid,



nicht identisch sind; allerdings könnte, einer späteren Mittheilung Fischer's[3]) zufolge, diese Verschiedenheit auch auf einer ganz abweichenden Constitution:

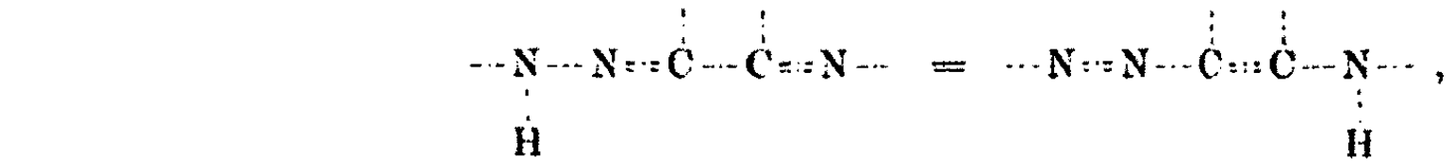


des Aldehydderivates beruhen, eine Voraussetzung, mit welcher dann aber überhaupt die Parallelität zwischen den vom Hydrazin und vom Hydroxylamin abstammenden Verbindungen in Wegfall kommen würde.

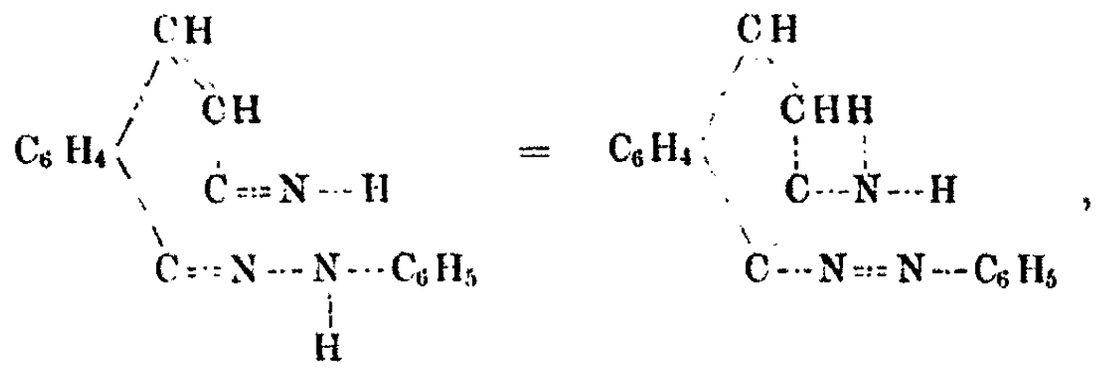
Wenn indessen die Gruppen dieser Classe mit denjenigen der zweiten, eventuell unter Hinzutreten der Kohlenstofftriade der dritten, sich condensiren, so entstehen je vier Pentaden und Heptaden,

[1]) Diese Berichte XV, 3067.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 136; 199, 328.
[3]) Diese Berichte XVII, 2846.

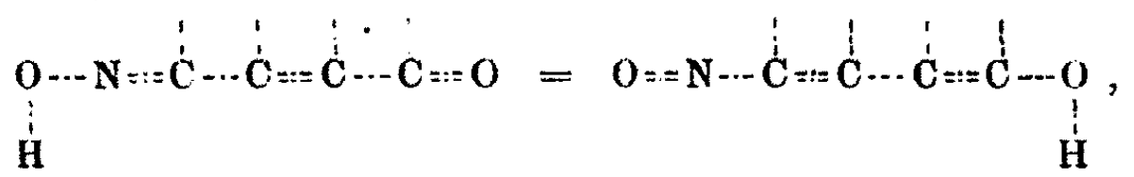
welche in den *o*- und *p*-Nitroso- und Azoderivaten der Phenole und Amine einen mehr oder weniger ausgesprochen tautomeren Charakter aufweisen, so z. B. die Pentade:



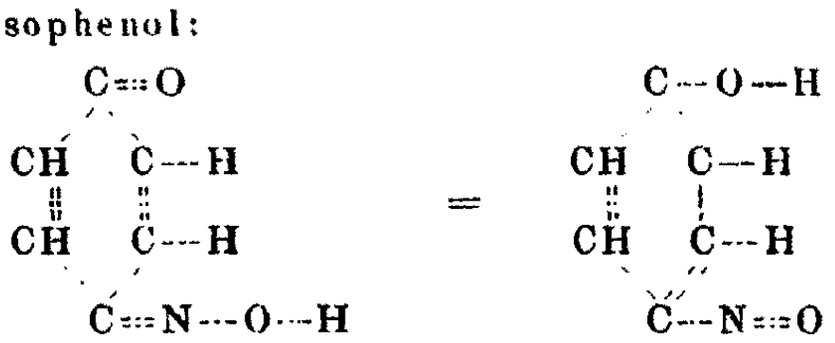
in dem Phenylhydrazimidonaphtalin von Zincke[1]):



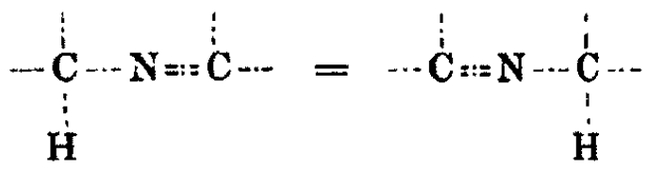
die Heptade:



im Nitrosophenol:



In der VI. Classe würden zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoff verbunden sein, wodurch die der entsprechenden Gruppe der zweiten Classe isomere Triade



entsteht; dieselbe liegt Verbindungen zu Grunde, welche »alkylirte Ketimine und Aldimine« zu benennen sind. Hierher gehören das Aethylmethylenamin von Kolotow[2]) und der kürzlich von Mason[3]) dargestellte Körper, welcher wohl als Hydroderivat eines

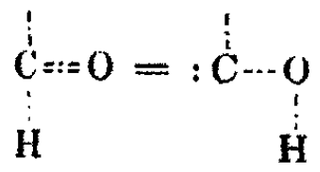
[1]) Diese Berichte XVIII, 3132.
[2]) Diese Berichte XVIII (R.), 611.
[3]) Diese Berichte XIX, 112.

Treadwell'schen Ketins aufzufassen ist. Eine Tautomerie wird in dieser Gruppe ebenso wenig wie bei der dritten Classe vorhanden sein, dagegen der Kern derselben gleichfalls unter besonderen Umständen einen alternirenden Bindungswechsel bethätigen können.

Typus der Dyaden.

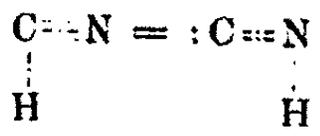
Dieser Typus tritt nicht so häufig in die Erscheinung wie der der Triaden. Er unterscheidet sich von diesem wesentlich noch dadurch, dass er, selbstständig vorkommend, nothwendig mit einem Wechsel der Valenz, also dem Auftreten von Affinitätslücken im engeren Sinne, verknüpft ist. — Je nach der Natur der Elemente hat man auch hier verschiedene Classen resp. Gruppen.

Die Dyade



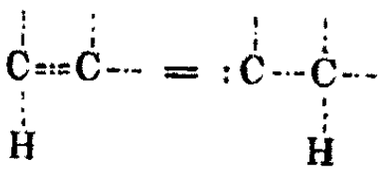
könnte vielleicht in den Aldehyden, unter Berücksichtigung der Resultate von Thomsen's thermochemischen Untersuchungen[1]), anerkannt werden.

Die Dyade



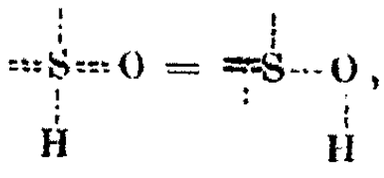
wird durch die Cyanwasserstoffsäure dargestellt.

Der Complex



ist, wohl wieder in Folge der Kohlenstoffanhäufung, zwar isomerer Umlagerungen, nicht aber der Tautomerie fähig; derselbe wird bekanntlich in der Reihe der Fumar- und Maleïnsäure angenommen.

In Analogie mit der Aldehydgruppe enthalten nach den Untersuchungen von Otto und Rössing[2]) die Sulfinsäuren die tautomere Gruppe



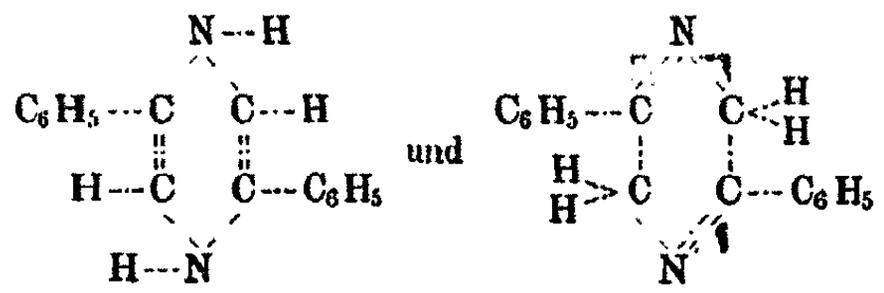
und ähnliche Verhältnisse kommen wahrscheinlich auch bei anorganischen Verbindungen vor.

---

[1]) Diese Berichte XIX (R.), 86.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2507.

Gemischte Typen.

In solchen ringförmig geschlossenen Molekülen, in welchen, wie bei den von Hantzsch[1]) studirten Hydropyridinderivaten und dem Diisoindol, ein strikter Wechsel zwischen einfachen und doppelten Bindungen nicht stattfindet, kann man jedoch eine Tautomerie von Dyaden ohne Valenzwechsel annehmen. Dieselben finden sich indessen hier mit Triaden condensirt, und es scheint nicht unmöglich, dass je nach den Umständen der Wasserstoff seine Bahn sowohl im Sinne des einen wie des anderen Typus durchlaufe. Zur Verdeutlichung des Gesagten seien die beiden Formeln des Diisoindols:

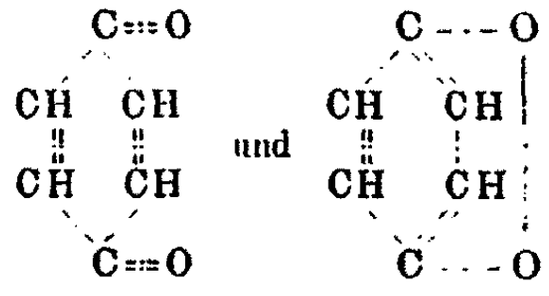


und

hier neben einander gesetzt.

§ 4. Während bei den zuletzt besprochenen Verbindungen die Verhältnisse sich zu compliciren scheinen, liegen sie umgekehrt bei denjenigen Molekularringen, in welchen, wie beim Benzol und Pyridin, auf eine monovalente immer eine doppelte Bindung folgt, sehr einfach. Man hat hier überhaupt keinen Ortswechsel eines Wasserstoffatoms, sondern, der ursprünglichen Idee von Kekulé entsprechend, nur einen inneren Bindungswechsel in den Kohlenstoff- resp. Kohlenstickstoffkernen vom Typus der Triaden. Allerdings halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass sich dabei, unter momentanem Verschwinden der Lücken, vorübergehend unbeständige viergliedrige Ringe innerhalb des sechsgliedrigen Moleküls bilden. Die in Para-Stellung zu einander befindlichen Atome wären dieser Vorstellung zufolge intermittirend mit einander verbunden.

Auch bei der Tautomerie der Chinonverbindungen sprechen sich, wie ein Blick auf die Formeln



und

zeigt, ganz ähnliche Verhältnisse aus.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2579.

§ 5. Die sämmtlichen bisher betrachteten Umlagerungen kann man also als von dem Vorhandensein von Affinitätslücken bedingt ansehen. Dies ist nicht mehr der Fall bei anderen, welche im allgemeinen durch den gegenseitigen Platzwechsel zwischen einem Wasserstoffatom und einem zweiten Atom resp. Rest charakterisirt sind. Solche Umlagerungen sind immer isomere. oder pseudomere.

Hierher gehört nun offenbar auch die durch Hjelt[1]) ihrer thatsächlich isomeren Natur nach erkannte Beziehung des Phtalaldehyds zum Phtalid, indem bei der Umlagerung an die Stelle eines Wasserstoffatoms ein Aequivalent Sauerstoff tritt.

Von den zahlreichen verwandten Erscheinungen möchte ich noch zwei hervorheben, weil sie von Interesse gerade in Bezug auf die erörterte Hypothese zu sein scheinen: nämlich einmal die von Hofmann entdeckten Umlagerungen in der Reihe der aromatischen Amine, sofern dabei eben der Wasserstoff sich in entgegengesetzter Richtung bewegt wie das Alkyl — eine Mahnung, aus dem Verhalten eines solchen nicht direct auf das des ersteren zu schliessen — sodann die von Kraut, Nencki, Jacobsen, R. Meyer u. A. aufgefundenen, zuletzt in so übersichtlicher Weise von Widman[2]) dargestellten Umlagerungen in den Cumin- und Cymolderivaten, welche deutlich zeigen, wie unter verhältnissmässig geringfügigen Umänderungen in der chemischen Zusammensetzung eines Moleküls Atomverschiebungen bald in der einen, bald in entgegengesetzter Richtung stattfinden können.

Ich habe bei meinen vorstehenden Betrachtungen von einer eingehenderen Discussion des Verhaltens der einzelnen Körperklassen absehen zu müssen geglaubt. Sollten weitere Thatsachen zu Gunsten der vorgeschlagenen Hypothese sprechen, so wird ohnehin eine ausführlichere Behandlung derselben angezeigt sein. Sollten aber andererseits meine Vorstellungen in Bezug auf das bewegliche Gleichgewicht in den Bindungsverhältnissen der chemischen Moleküle sich als zu weit gehend herausstellen, so hoffe ich doch, dass die dargelegten Gesichtspunkte für die Theorie der Atomumlagerungen nicht ganz werthlos seien.

Bonn, den 21. März 1886.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2879: XIX, 411.
[2]) Diese Berichte XIX, 251.

155. August Kaeswurm: Ueber Condensationsproducte aromatischer Basen mit Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. März.)

Dass Substituenten in der vom Benzaldehyd stammenden Phenylgruppe des Tetramethyldiamidotriphenylmethans mehr oder minder den Farbecharakter des Bittermandelölgrüns beeinflussen, haben bereits von O. Fischer und seinen Mitarbeitern ausgeführte zahlreiche Versuche gezeigt. Es hat sich dabei ein wichtiges Gesetz ergeben, dass der Einfluss substituirender Atome oder Gruppen weit mehr von ihrer relativen Stellung zum bindenden Methankohlenstoff abhängig ist, als von ihrer chemischen Natur. So zeigen bekanntlich Orthonitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd und höchst wahrscheinlich auch Orthochlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin condensirt bei der Oxydation fast gleiches Verhalten, es tritt eine stark blaue Nuance auf, während z. B. Paranitrobenzaldehyd einen hiervon vollständig verschiedenen Farbstoff liefert.

Von substituirten Bittermandelölgrünen sind bis jetzt Halogene enthaltende noch nicht ausführlich beschrieben worden, im Einverständniss mit Hrn. Prof. O. Fischer habe ich daher einige Condensationsproducte des Parachlorbenzaldehyds dargestellt, deren kurze Beschreibung ich folgen lasse[1]). Der zu diesen Versuchen verwendete Parachlorbenzaldehyd war durch alternirende Einwirkung von Chlor auf Toluol in der Kälte, bei Gegenwart von Eisenchlorid zur Kernsubstitution, alsdann bei Siedetemperatur zur Chlorirung der Seitenkette dargestellt worden. Das erhaltene Parachlorbenzalchlorid (Fraction 230—235°) wurde mit rauchender Schwefelsäure verseift und der Aldehyd in der üblichen Weise gereinigt.

Er entsprach den von Beilstein und Kuhlberg angegebenen, später von Jackson und White[2]) genauer studirten Eigenschaften vollständig. 47.5° Schmp. 210—213° Siedep. Er gab oxydirt bei 236° schmelzende Parachlorbenzoësäure.

I. Parachlorbenzaldehyd und Dimethylanilin.

Die Condensation des Aldehyds mit der Base ist in der von O. Fischer für die Darstellung des Leukomalachitgrüns ausführlich an-

[1]) Eine ausführliche Beschreibung dieser Körper findet sich in meiner Inaug.-Dissert. »Ueber Condensationsproducte aromatischer Basen.« München bei F. Straub.

[2]) Diese Berichte XI, 1043.

gegebenen Weise auszuführen, nur empfiehlt es sich, da die entstehenden Leukobasen äusserst leicht oxydable Körper sind, die Reaction unter möglichstem Ausschluss der Luft vor sich gehen zu lassen. Man verfährt am besten so, dass man die Condensation in einem grösseren Präparatenglase ausführt, in dessen durchbohrtem Pfropfen eine Rührvorrichtung angebracht ist, da von einem sorgfältigen Umrühren die Ausbeute beträchtlich abhängig ist. Bei der Vereinigung der Componenten findet nur geringe Wärmeentwicklung statt, die Masse färbt sich, besonders nach Zusatz von Chlorzink bald grün, es wird dann langsam das Glas im Wasserbad erhitzt. Ein geringer Ueberschuss an Dimethylanilin genügt schon um sämmtlichen Aldehyd zu condensiren.

Die Condensationsproducte wurden bei der Behandlung mit Wasserdampf, zur Entfernung der überschüssigen Base, als graue unter Wasser schmelzende Massen erhalten. An Rohproduct wurden etwa 90 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen. Man krystallisirt die in dieser Form in Alkohol sehr schwer löslichen Basen aus Benzol oder seinen Homologen um. Die so dargestellten Krystalle wurden aus Alkohol in farblosen, kleinen, concentrisch gruppirten Nädelchen, ganz in der Form des gewöhnlichen Leukomalachitgrüns erhalten. Physikalische Isomerien wurden nicht beobachtet, aus Benzol wie aus Alkohol wurden Krystalle von übereinstimmendem Schmelzpunkte erhalten.

Tetramethyldiamidodiphenylparachlorphenylmethan schmilzt unter Grünfärbung bei 142—143°, ist in Benzol und Homologen sehr leicht löslich, weniger in Aether und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Salze mit Mineralsäuren sind farblos und äusserst löslich in Wasser. Oxalsäure und Pikrinsäure geben in ätherischer Lösung mit der Base Niederschläge, das Pikrat ist schön gelbgrün. Concentrirte wässrige Platinchloridlösung giebt mit der in concentrirter Salzsäure gelösten Base einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen dieser Lösung findet Oxydation der Leukobase durch Platinchlorid statt. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Doppelsalz kein Krystallwasser, ebenso nicht beim Erhitzen auf 105°, wenige Grade oberhalb findet aber Zersetzung unter Grünfärbung statt. 0.5121 g Platindoppelsalz, bei 105° getrocknet, gaben 0.1288 g Platin, entsprechend (Platin = 194.4) = 25.15 pCt.; berechnet für $C_{23}H_{25}N_2Cl \cdot 2HClPtCl_4$ = 25.14 pCt. Platin.

Die Analyse der bei 105—110° getrockneten Leukobase ergab:

Ber. für $C_{23}H_{25}N_2Cl$		Gefunden					
C	75.74	75.64	75.61	—	—	—	pCt.
H	6.86	7.17	7.14	—	—	—	»
N	7.68	—	—	7.65	—	—	»
Cl	9.71	—	—	—	9.84	9.72	»

Farbbase. Zur Oxydation wurde die Leukobase in Wasser suspendirt, die zur Salzbildung und Zersetzung des Oxydationsmittels nöthige Menge an 25procentiger Schwefelsäure zugegeben (3 Molek.) und der klaren, farblosen Lösung frisch gefälltes, in Wasser suspendirtes Mangandioxydhydrat im Ueberschuss langsam zugesetzt. Man bemerkt schon in der Kälte eine geringe Entwickelung von Formaldehyd, durch Zerstörung des Moleküls der Farbbase hervorgerufen, beim Erwärmen wird die Aldehydentwickelung stärker; ohne Erhöhung der Temperatur auf 40—60° entzieht sich jedoch, selbst bei langandauernder Behandlung, viel Leukobase der Einwirkung des Oxydationsmittels, so dass es geeigneter ist, die Oxydation eher etwas weiter gehen zu lassen, als unangegriffene Leukobase mit auszusalzen, da ein Gemenge beider Basen durch Krystallisation nur äusserst schwer zu trennen ist.

Ist die Oxydation beendet, so wird der Farbstoff ausgesalzen, der Niederschlag in heissem Wasser gelöst, im Schütteltrichter mit Alkali zersetzt und die in braunen Flocken abgeschiedene Farbbase mit Aether aufgenommen. Die ätherische braune Lösung wird mit festem Kali getrocknet, sie scheidet beim Stehen rothbraune Krystalle ab, die durch häufiges Umkrystallisiren farblos werden, sich an der Luft mit grosser Geschwindigkeit wieder bräunen. Die Base ist in Benzol und Aether leicht löslich, die Benzollösung wird durch Ligroin gefällt. Der Schmelzpunkt wurde nur wenig über dem der Leukobase gefunden bei 144—146°. Beim Schmelzen färbt sich die Base intensiv grün.

Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{23}H_{25}N_2ClO$		Gefunden	
C	72.56	—	72.54 pCt.
H	6.57	—	7.18 »
N	7.36	7.81	— »
Cl	9.30	—	— »

Das Chlorzinkdoppelsalz zeigt auf der Faser eine stark blaugrüne Nuance.

II. Parachlorbenzaldehyd und Diäthylanilin.

Bei Wasserbadtemperatur erfolgt die Condensation nicht so leicht wie die oben beschriebene mit Dimethylanilin. Es wurde im Oelbad bei 110—115° condensirt, die Masse bleibt hellgrün und sehr zähflüssig. Als Condensationsmittel diente entwässerte Oxalsäure, es wurde davon etwa die gleiche Gewichtsmenge des angewendeten Diäthylanilins zugegeben. Das so erhaltene Condensationsproduct zeigt eine vollkommene Analogie mit der methylirten Base. Der Luft gegenüber ist sie jedoch weit beständiger, sie färbt sich erst nach längerem Liegen grün. Krystallform und Löslichkeit ist die gleiche wie die der Methylbase. Aus Alkohol wiederholt krystallisirt schmilzt sie bei 110°.

Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{37}H_{33}N_2Cl$			Gefunden			
C	77.07	—	76.91	—	—	pCt.
H	7.84	—	8.19	—	—	»
N	6.66	6.57	—	—	—	»
Cl	8.42	—	—	8.35	8.52	»

Farbbase. Die Oxydation wurde in der beschriebenen Weise ausgeführt, die Farbbase wurde nach häufigem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether in grossen, prachtvoll glänzenden, nur schwach rosa gefärbten Tafeln erhalten, die bei 120—121° schmolzen. Die Farbbase ist ebenso unbeständig wie die methylirte. Die ätherischen Lösungen der Farbbasen zeigen genau die Complementärfarbe ihrer Salzlösungen. Das Chlorzinkdoppelsalz färbt die Faser mit der gleichen blaugrünen Nuance wie das der Methylfarbbase, es ist bemerkenswerth, dass hierin Bittermandelöl- und Brillantgrün sich wesentlich verschieden verhalten. — Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{37}H_{33}N_2ClO$		Gefunden			
C	74.24	73.84	—	—	pCt.
H	7.56	7.69	—	—	»
N	6.41	—	—	—	»
Cl	8.11	—	8.32	8.18	»

III. Parachlorbenzaldehyd und Diphenylamin.

Es wurde ein in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Rohproduct erhalten, das zuerst mit Ligroin zur Entfernung von Diphenylamin ausgekocht, alsdann in siedendem Xylol gelöst wurde, die Lösung schied jedoch nur ein blassrothes Pulver aus, das mehrmals in Benzolalkohol gelöst, immer wieder in der gleichen amorphen Form erhalten wurde. Dass die erwartete Leukobase jedoch vorhanden war, bewies eine Oxydation mit Chloranil, die alkoholische Lösung zeigte eine schöne Blaufärbung. Mit Superoxyden wurden ähnliche, etwas minder brillante Farbenreactionen erhalten.

Bei dem Vergleich von Bittermandelölgrün und Brillantgrün mit den entsprechenden chlorsubstituirten Farbstoffen zeigt sich, dass während die anderen physikalischen Eigenschaften des ursprünglichen Moleküls wenig oder gar nicht geändert werden, der Farbecharakter merklich beeinflusst wird; zugleich wird man aber auch, wenn man die halogensubstituirten Farbstoffe unter sich vergleicht, den Einfluss der Aethylalkyle, der dem Brillantgrün seine charakteristische Färbung verleiht, vermissen. — Bittermandelölgrün und Brillantgrün sind wesentlich in der Nuance verschieden, während die chlorsubstituirten Basen für das Auge kaum wahrnehmbare Unterschiede zeigen, ein Beweis dafür, dass bei Einwirkung zweier Substituenten auf ein Molekül der stärkere den Einfluss des minder wirksamen aufzuheben im Stande ist.

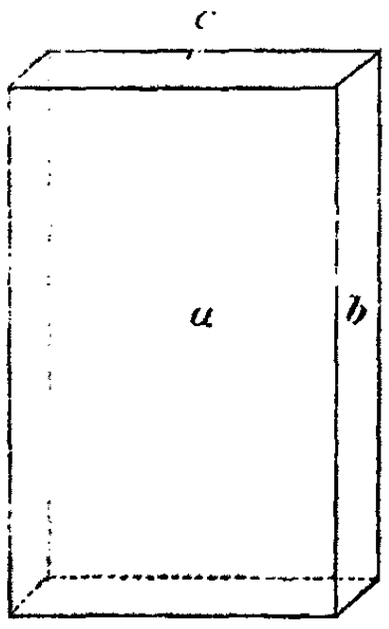
IV. Paranitrobenzaldehyd und Diäthylanilin.

Schon vor längerer Zeit hat O. Fischer das Condensationsproduct dieses Aldehyds mit Dimethylanilin beschrieben[1]) als »einen in seinen färbenden Eigenschaften durch eine stark gelbe Nuance ausgezeichneten Körper«. Es war von Interesse, auch das Verhalten der Aethylverbindung kennen zu lernen, um zu sehen, ob die Einführung von Aethylgruppen die gelbe Nuance noch mehr hervortreten lassen würde, wie es nach dem Verhalten des Brillantgrüns zu erwarten war. Es zeigt sich nun, dass der Einfluss der Nitrogruppe in der Parastellung nicht wesentlich durch die Aethylalkyle verstärkt wird.

Der Aldehyd färbt sich beim Auflösen in Diäthylanilin sofort tief dunkelroth, erst nach langer Digestion im Wasserbade tritt Grünfärbung auf. Die Oxalsäure wirkt auch bei Temperaturen, die etwas unter 100° liegen, noch wasserentziehend. Das Reactionsproduct wird nach Behandlung mit Wasserdampf zur Entfernung des überschüssigen Aethylanilins in braunen Massen erhalten, die schon ziemlich reine Leukobase sind. Die Condensation erfolgt sehr glatt, es ist leicht, beinahe die theoretische Ausbeute an Rohproduct zu erhalten. Aus Alkohol erhält man das Tetraäthyldiamidodiphenylparanitrophenylmethan in derben Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 113°. Die Leukobase ist an der Luft sehr beständig.

Aus verdünnter alkoholischer Lösung schieden sich nach längerem Stehen grosse, rothbraune Tafeln ab. Hr. Prof. Haushofer hatte die Güte, die Krystalle zu bestimmen; ich verdanke ihm folgende Mittheilung:

Krystallsystem: monoklin.



Die Krystalle dieses Körpers repräsentiren die Combination der drei Flächenpaare $\infty P \infty$ (a), $\infty \breve{P} \infty$ (b), $o P$ (c) mit vorwaltendem Orthopinakoid (a), gewöhnlich nach der Verticalaxe gestreckt. Der Kantenwinkel der Fläche c : a weicht so wenig von 90° ab, dass man die Krystalle für rhombisch halten kann. Es wurde an 6 verschiedenen Krystallen gemessen von 90° 6′ — 90° 4′. Indessen liegen die Auslöschungsrichtungen auf der Fläche b nicht den Kanten a b und b c parallel, sondern eine Auslöschungsrichtung schneidet die Kante a b unter 20° (hinten oben).

[1]) Diese Berichte XIV, 2524.

Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{27}H_{33}N_3O_3$			Gefunden		
C	75.17	—	—	74.95	75.01 pCt.
H	7.66		—	7.92	7.87 »
N	9.74	9.36	9.79	—	— »
O	7.42	—	—	—	— »

Bei der Oxydation der Leukobase in alkoholischer Lösung mit Chloranil erhält man einen schön gelbgrünen Farbstoff, auch mit Superoxyden gelang es, die Base zu oxydiren, es wird aber schon bei 40° so reichlich Formaldehyd entwickelt, dass Oxydationen mit Superoxyden wenig Ausbeute liefern.

Reductionsproduct der Paranitroleukobase. Wird die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und bei 60—70° mit Zinkstaub behandelt, so fällt Alkali, nach Entfernung des Zinkstaubes, bei vollständiger Reduction, keinen gelben Niederschlag mehr, sondern einen rein weissen, in kurzer Zeit an der Luft blauroth werdenden — Tetraäthylparaleukanilin. Man extrahirt den Niederschlag mit Aether, der beim raschen Verdunsten die Amidoleukobase als feines, röthlich weisses Pulver zurücklässt. Aus Alkohol erhält man die Base in etwas bräunlichen Warzen, die aus ganz feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{27}H_{35}N_3$		Gefunden		
C	80.80	80.45	—	— pCt.
H	8.73	9.01	—	— »
N	10.47	—	10.66	10.45 »

Die Leukobase ist, der Luft ausgesetzt, äusserst leicht oxydirbar, alkoholische Lösungen färben sich sofort roth, nach längerem Stehen violett. Das Acetylderivat der Base giebt bei der Oxydation einen grünen Farbstoff: — Paraacetamidomalachitgrün. Die Benzollösung dieser Acetylbase zeigt starke Fluorescenz. Zur Oxydation wurde nicht acetylirte Base verwendet, das erhaltene Chlorzinkdoppelsalz färbt die Faser prachtvoll rein violett. Mit Chloranil wird bei der Oxydation die gleiche Nuance erhalten. Die Einführung zweier weiterer Alkylgruppen bewirkt bekanntlich die Entstehung rein blauer Farbstoffe.

156. O. Fischer: Notiz über die Reduction von Hydrobenzamid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. März.)

Die aus aromatischen Aldehyden und Basen entstehenden Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins oder Hydrobenzamids zerfallen bekanntlich mit Säuren bei Gegenwart von Wasser leicht wiederum in ihre Componenten. Es ist daher nicht möglich in saurer wässriger Lösung an diese Körper Wasserstoff anzulagern.

Auch in wässriger alkalischer Lösung scheint eine irgendwie glatte Reduction nicht erreichbar zu sein.

Ich fand nun, dass diese Substanzen leicht in Reductionsproducte überführbar sind, wenn man in vollkommen wasserfreien Lösungsmitteln operirt. Als eine passende Reductionsmethode für diesen Zweck ist besonders diejenige zu empfehlen, mittelst welcher in neuerer Zeit Ladenburg so schöne Erfolge erzielt hat — absoluter Alkohol und Natrium resp. Natriumamalgam.

Benzylidenanilin giebt nach diesem Verfahren eine Base, welche alle Eigenschaften des Benzylanilins besitzt.

Auch beim Hydrobenzamid wurde mit Erfolg in der besprochenen Weise Reduction erzielt.

Aus diesem Körper erhält man, je nachdem man operirt, verschiedene Producte. Reducirt man z. B. in alkoholischer Lösung mit dreiprocentigem Natriumamalgam oder bei nicht zu hoher Temperatur in nicht zu concentrirter Lösung mit Natrium, so entsteht vorwiegend eine secundäre Base, welche schöne, weisse Krystalle bildet und offenbar, ihrem Verhalten gemäss, Benzylidendibenzylimid ist. Dasselbe würde folgende Constitution besitzen:

$$C_6H_5CH\begin{<}NH\,.\,CH_2C_6H_5\\NH\,.\,CH_2C_6H_5\end{>}.$$

Löst man diese Substanz in absolutem Alkohol und reducirt sie energisch mit Natrium oder aber führt man von vornherein die Reduction des Hydrobenzamids energisch unter Zufuhr von Wärme und Anwendung der 3—4fachen der berechneten Menge an Natrium aus, so entstehen Toluol und Benzylamin.

Man hat in diesem Verfahren ein verhältnismässig bequemes Mittel Benzylamin zu gewinnen, namentlich dürfte die Methode sehr brauchbar sein, um die substituirten Benzylamine zu studiren, welch letztere noch wenig bekannt sind. Ich beabsichtige einige dieser Basen zu gewinnen und näher zu untersuchen.

Die Isolirung des Benzylamins geschieht in folgender Weise. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt und nun bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt. Man dampft darauf zur Trockne

ab, versetzt mit verdünnter Natronlauge und extrahirt mit Aether. Die Base wird dann in gewöhnlicher Weise durch fractionirte Destillation genommen.

Die Ausbeute ist sehr gut.

Zur Identifizirung des Benzylamins führte ich dasselbe in das Platinsalz über, welches den richtigen Platingehalt besass:

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.0	31.1 pCt.

Ich hoffe bald weiteres mittheilen zu können.

157. O. Fischer und A. Fränkel: Notiz über Diphenylchinolylmethan.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. März.)

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Substanz bildet das von O. Fischer und L. Roser [1]) entdeckte Amidotriphenylmethan. Die Umwandlung des Letzteren in die entsprechende Chinolylverbindung bewerkstelligten wir nach der Methode von Skraup.

Die leitenden Gesichtspunkte bei dieser Arbeit sind kurz die folgenden: Erstens sollte festgestellt werden, welche Veränderungen im Farbcharakter der Triphenylmethanabkömmlinge durch Umwandlung der Phenylradicale in Chinolylreste hervorgerufen werden; zweitens sollte diese Arbeit einige Anhaltspunkte bilden für die Untersuchung des historisch interessanten Aldehydgrüns, welches seiner Bildungsweise gemäss wahrscheinlich zu dieser Klasse von Verbindungen gehört.

Das Aldehydgrün ist vielleicht der älteste Chinaldinabkömmling unserer Literatur.

Indem wir uns vorbehalten, über die Versuche in letzterer Hinsicht demnächst ausführlicher zu berichten, wollen wir hier nur kurz die Beschreibung des Diphenylchinolylmethans folgen lassen.

1 Theil schwefelsaures Amidotriphenylmethan wurde mit 4 Theilen Glycerin, 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Nitro-

[1]) Diese Berichte XIII, 674.

benzol gemischt und bis zum Beginn der ziemlich heftigen Reaction auf dem Sandbade erhitzt. Nachdem die Reaction ohne Zufuhr von Wärme sich abgespielt hatte, wurde zum Schluss noch etwa 1 Stunde zum Kochen erhitzt, die so erhaltene dunkle Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und durch den Dampfstrom vom überschüssigen Nitrobenzol befreit. Hierauf wurde die Masse alkalisch gemacht und tüchtig mit Aether durchgeschüttelt. Die braungefärbte ätherische Lösung wurde mit Knochenkohle entfärbt und dann verdunstet. Das zurückbleibende dicke Oel erstarrt bald zu einem Brei von Krystallen und besteht aus einem Gemenge von Diphenylchinolylmethan und wenig unverändertem Amidotriphenylmethan. Letzteres wurde durch salpetrige Säure in Oxytriphenylmethan übergeführt und aus der alkalisch gemachten Lösung mit Hülfe von Aether das reine Chinolylderivat ausgezogen. Letzteres krystallisirt aus Ligroïn oder aus wenig Alkohol in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 103—104°. In Alkohol, Holzgeist, Aether und Benzol löst sich die Substanz leicht, schwerer in Petroleumäther.

	Gefunden	Ber. f. $C_{22}H_{17}N$
C	89.3	89.5 pCt.
H	6.4	5.8 »

Das Chinolyldiphenylmethan besitzt ausgeprägte basische Eigenschaften. Das schwefelsaure und salzsaure Salz sind in Wasser schwerlösliche, schönkrystallisirende Körper.

Platinsalz. Die heisse alkoholische Lösung der Base wurde mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und dann in eine Lösung von Platinchlorid eingegossen. Man erhält schöne, gelbrothgefärbte Blättchen des Platin-Salzes.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Pt	19.7	19.45	19.4 pCt.

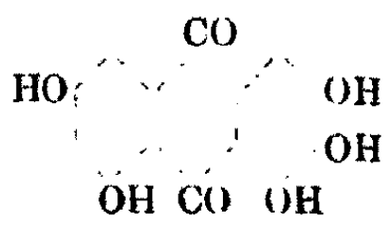
Das Salz war bei 100° getrocknet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

158. E. Noah: Ueber Pentaoxyanthrachinon und Anthrachryson.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Da die Pentaoxyanthrachinone bisher noch gänzlich unbekannt sind, so habe ich im Anschluss an die Arbeiten von Liebermann und v. Kostanecki[1]) und meine letzten Mittheilungen[2]) versucht ein solches durch Condensation von Gallussäure mit symm. Dioxybenzoësäure zu erhalten. Hierbei kann sich der Stellung der Hydroxyle in den angewandten Säuren zufolge, nur ein einziges Pentaoxyanthrachinon, und zwar das von der Stellung:



bilden, allerdings neben Rufigallussäure, welche aus der Condensation zweier Moleküle Gallussäure und neben Anthrachryson, welches aus der Condensation zweier Moleküle symm. Dioxybenzoësäure entstehen könnte.

Der Versuch bestätigte diese Voraussetzungen vollkommen, und es zeigte sich, dass die Producte der Condensation unschwer von einander trennbar sind.

Behufs Darstellung des Pentaoxyanthrachinons wurden gleiche Moleküle Gallussäure und symm. Dioxybenzoësäure mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure 10—15 Minuten im Oelbade auf 160—170° erhitzt und das noch warme Product in viel Wasser gegossen, wobei sich die Oxyanthrachinone in braunen Flocken abscheiden. Die Einhaltung sowohl der Temperatur, wie der Zeit ist geboten, da sonst viel schmierige Producte gebildet werden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Alkohol extrahirt, wobei etwas schwarze, harzige Substanz ungelöst zurückbleibt.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 329.

[2]) Diese Berichte XIX, 332. In diese Mittheilung hat sich in den Angaben über frühere Synthesen des Xanthopurpurins insofern ein Irrthum eingeschlichen, als übersehen wurde, dass Xanthopurpurin schon früher von Liebermann und Hagen (diese Berichte XV, 1804) künstlich aus Nitroanthrachinon dargestellt worden ist. Die von mir bewerkstelligte Synthese aus Benzoësäure und symm. Dioxybenzoësäure ist daher nicht die erste Synthese des Xanthopurpurins überhaupt, wohl aber die erste Synthese desselben aus Oxybenzoësäuren, die auch zugleich definitiv seine Constitution entscheidet.

Die Ausbeute an rohen Oxyanthrachinonen ist fast die theoretische, abzüglich 5—10 pCt. zurückgewonnener Oxybenzoësäuren.

Zur Trennung der Oxyanthrachinone von einander führt man sie zunächst in bekannter Weise in die Acetylverbindungen über. Durch mehrmaliges Auskochen dieses Gemisches mit Alkohol geht die Acetylverbindung des Pentaoxyanthrachinons in Lösung, während die Acetylrufigallussäure und das Acetylanthrachryson, die in Alkohol schwer löslich sind, zurückbleiben.[1]) Um dann die Rufigallussäure vom Anthrachryson zu trennen, zersetzt man am besten ihre Acetylverbindungen wieder durch kalte concentrirte Schwefelsäure und trennt dann die entstehenden freien Oxyanthrachinone durch wasserhaltigen Alkohol, in dem die Rufigallussäure so gut wie unlöslich ist.

Zur Gewinnung des Pentaoxyanthrachinons zersetzt man dessen Acetylverbindung mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, wobei

[1]) Die Acetylverbindungen der Oxyanthrachinone, welche der Eine von uns schon früher (Ann. Chem. Pharm. Bd. 183, 190) zur Identificirung der Oxyanthrachinone empfohlen hat, geben auch ein vortreffliches Mittel zur Trennung einzelner Oxyanthrachinone von einander ab. So haben wir schon kürzlich (diese Berichte XIX, 329) berichtet, dass es uns auf diesem Wege gelang, Monooxyanthrachinon von Benzbioxyanthrachinon scharf von einander zu trennen.

In dem in derselben Abhandlung erwähnten, in siedendem Barytwasser unlöslichen Baryumsalz, fanden wir ausser dem Anthrarufin noch Erythrooxyanthrachinon. Auch hier glückte eine scharfe Trennung dieser beiden Verbindungen, indem wir sie zunächst in bekannter Weise in die Acetylverbindungen überführten und letztere mit siedendem Alkohol auszogen. Der nicht in Lösung gegangene Rückstand ergab nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die charakteristischen, bei 245° schmelzenden Nadeln des Acetylanthrarufins, welches vollkommen rein war, während die aus der alkoholischen Lösung auskrystallisirenden hellgelben Nadeln den von dem Einen von uns und Hagen (diese Berichte XV, 1804) für Acetylerythrooxyanthrachinon angegebenen Schmelzpunkt 176—177° besassen und bei der Analyse die Zahlen für diese Verbindung lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)$
C	71.70	72.18 pCt.
H	3.87	3.76 »

Das Erythrooxyanthrachinon schmolz richtig bei 192—193° und ergab:

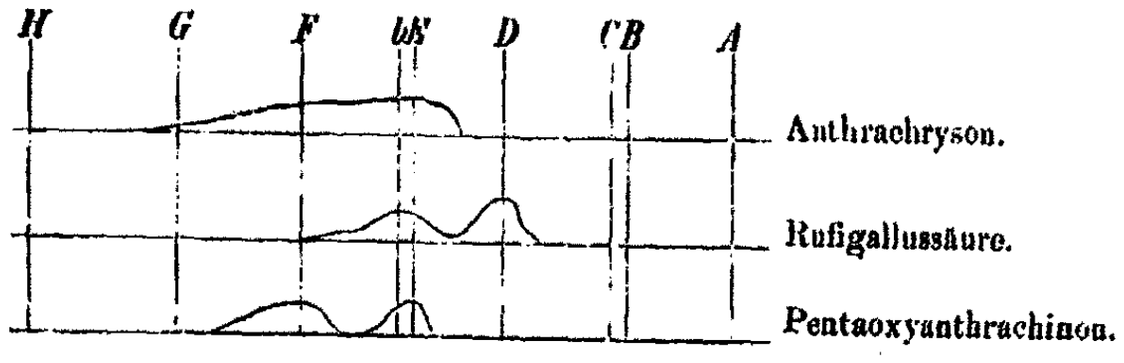
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_3$
C	74.89	75.00 pCt.
H	3.70	3.60 »

Da auch in dem oben von Hrn. Noah beobachteten Falle die Trennung des Pentaoxyanthrachinons von der Rufigallussäure und dem Anthrachryson gleich leicht gelingt, so möchten wir diesen Weg der Trennung in ähnlichen Fällen ganz besonders empfehlen.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki.

man einen rothen, flockigen, sehr voluminösen Niederschlag erhält. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung kleine rothe Säulen.

Das beste Unterscheidungsmittel der drei entstehenden Oxyanthrachinone und die beste Erkennungsweise für ihre Reinheit bieten die Spectra ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure dar.



Pentaoxyanthrachinon, $C_{14}H_3O_2(OH)_5$. Das Acetylpentaoxyanthrachinon wurde solange aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant war; dann wurde es mit Schwefelsäure zersetzt und das getrocknete Pentaoxyanthrachinon einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigte nun das obige Spectrum ganz rein. Die Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_7$
C	58.16	58.33 pCt.
H	3.20	2.77 »

Das Pentaoxyanthrachinon schmilzt noch nicht bei 360° und sublimirt unter geringer Verkohlung in schönen gelbrothen Blättchen. Leicht löslich ist es in Aceton und in siedendem Alkohol, schwer in Aether und Eisessig, während es in Benzol, Xylol, Chloroform, Ligroin sowie in heissem Wasser fast unlöslich ist. Concentrirte Kali- wie Natronlauge lösen es mit schön grüner Farbe, während sich Rufigallussäure mit violetter und Anthrachryson mit rothgelber Farbe lösen; in verdünnten Laugen ist es jedoch mit gelber Farbe löslich. Von schmelzendem Kali wird Pentaoxyanthrachinon leicht zersetzt, so dass es nicht möglich war von demselben aus vermittelst der Kalischmelze zu einem Hexaoxyanthrachinon zu gelangen. In wässrigem Ammoniak löst es sich mit schmutzig gelbbrauner Farbe, die sich aber nach kurzer Zeit in eine smaragdgrüne verwandelt. Schwefelsäure löst das Pentaoxyanthrachinon mit braunrother Farbe. Das Baryt- wie Kalksalz sind braun und in Wasser schwer löslich.

Gebeizte Zeuge werden, wie nach der von Liebermann und Kostanecki aufgestellten Theorie zu erwarten war, gefärbt. Die Färbung ist ähnlich der durch Rufigallussäure bewirkten.

Pentaacetylpentaoxyanthrachinon, $C_{14}H_3(C_2H_3O)_5O_7$, durch Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden Nadeln, die bei 229° schmelzen, während die Acetylverbindung der Rufigallussäure bei 266° und die des Anthrachrysons bei 253° schmilzt. Das Pentaacetylpentaoxyanthrachinon ist in Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus letzterem Lösungsmittel beim Erkalten fast vollständig wieder ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_3(C_2H_3O)_5O_7$
C	57.72	57.83 pCt.
H	4.09	3.61 »

Da ich bei dieser Arbeit wie bei der vorhergehenden grössere Mengen Anthrachryson erhielt, so habe ich die Eigenschaften desselben etwas näher festgestellt, als dies seiner Zeit von seinen Entdeckern Barth und Senhofer [1]) geschehen ist.

Bei der Darstellung der benöthigten *sym*-Dioxybenzoësäure wurde nach den von Barth und Senhofer angegebenen Vorschriften verfahren. Ihre Angaben fand ich bestätigt, nur erwies sich der von ihnen erwähnte Farbenwechsel der Kalischmelze der Disulfobenzoësäure zur Erkennung der beendeten Reaction nicht brauchbar, da er zum Theil von dem angewandten Kali abhängt. Das sicherste Zeichen für die Beendigung der Reaction scheint mir der Beginn der Wasserstoffentwickelung zu sein.

Das rohe Anthrachryson wurde nach einmaliger Extraction mit Alkohol, zur vollständigen Reinigung aus einem Gemisch von Aceton und Xylol umkrystallisirt, doch darf man nicht zu viel Aceton, in dem Anthrachryson leicht löslich ist, anwenden, da man es sonst leicht dunkelbraun gefärbt erhält.

Ganz rein krystallisirt es aus Alkohol in schönen, seideglänzenden Nadeln. Dieselben sind in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol, Xylol, Aether, Chloroform, Ligroïn und Wasser sehr schwer löslich. Es sublimirt unter theilweiser Verkohlung sehr schön in gelben Blättchen. Bei 360° schmilzt es noch nicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_6$
C	61.85	61.75 pCt.
H	2.90	2.94 »

Tetraacetyltetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, wurde auf die gewöhnliche Weise durch längeres Kochen des Anthrachrysons am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhalten. Durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge ent-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 159, 217 und 164, 109.

fernt man am besten den letzten Rest unangegriffenen Anthrachrysons. Man erhält so gelbe Nadeln, zu deren Reinigung ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig genügt. Die Verbindung ist dann fast weiss mit einem Stich ins Gelbe; dieselbe löst sich in Alkohol und Benzol schwer, in siedendem Eisessig leicht und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$
C	59.74	60.00 pCt.
H	3.94	3.60 »

Eine Nitroverbindung des Anthrachrysons darzustellen ist mir nicht gelungen. In der Wärme wird das Anthrachryson von rauchender Salpetersäure zwar angegriffen, aber gleichzeitig gespalten. Man erhält ein in Wasser leicht lösliches und durch concentrirte Salpetersäure aus der Lösung fällbares Pulver, das aber ein Gemisch mehrerer Nitroproducte zu sein scheint, welches zu trennen mir bis jetzt nicht gelungen ist. Da anzunehmen war, dass Anthrachryson hierbei in Nitroproducte der *sym*-Dioxybenzoësäure gespalten würde, wurde auch die Nitrirung dieser Säure vorgenommen, aber andere Producte erhalten.

Versuche, durch die Kalischmelze das Anthrachryson in ein Penta- oder Hexaoxyanthrachinon überzuführen, führten zu keinem Ziele, da schmierige Producte entstanden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

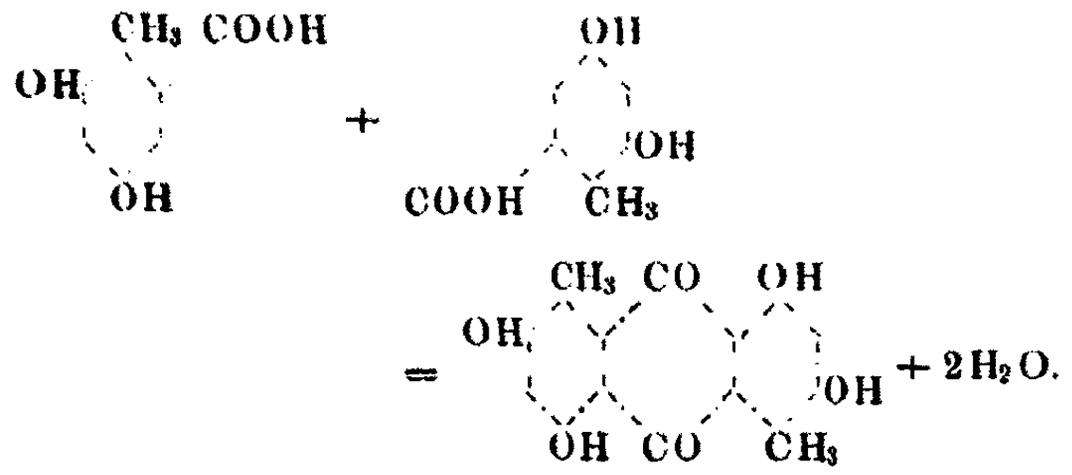
159. Ernst L. Cahn: Ueber Dimethylanthrachryson.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Jacobsen und Wierss[1]) haben durch Erhitzen der Kresorsellinsäure, der Methyl-*s*-dioxybenzoësäure von der Formel $C_6H_2(OH)_2CH_3.CO_2H$ ($OH:OH:CH_3:COOH = 1:3:4:5$) mit concentrirter Schwefelsäure ein von ihnen nicht näher untersuchtes Condensationsproduct erhalten, das von Liebermann und v. Kostanecki[2]) als Anthrachinonderivat erkannt und Dimethylanthrachryson genannt worden ist,

[1]) Diese Berichte XVI, 1960.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2142.

da die Vertheilung der Hydroxyle in ihm dieselbe sein muss, wie im Anthrachryson:



Dieses Condensationsproduct habe ich etwas näher zu erforschen gesucht, da ein Vergleich desselben mit dem Anthrachryson nicht ohne Interesse zu sein schien.

Zur Darstellung der Kresorsellinsäure ist bereits mitgetheilt worden [1]), dass die als Ausgangsmaterial benutzte *o*-Toluylsäure nach Sandmeyer's Methode [2]) aus *o*-Toluidin bereitet wurde; bei dieser Darstellung ist es vortheilhaft, etwa das anderthalbfache der berechneten Menge an Kupfercyanür anzuwenden. Aus 50 g Toluidin wurden so etwa 30—35 g Nitril gewonnen, dessen Verseifung besser als nach der von Weith [3]) angegebenen Methode gelingt, wenn man es mit der 4fachen Menge 75procentiger Schwefelsäure anderthalb Stunden kocht. Die durch Destilliren mit Wasserdampf oder Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigte *o*-Toluylsäure liefert beim Sulfuriren eine fast quantitative Ausbeute an *o*-toluyldisulfosaurem Natron, dagegen ist die Ueberführung des letzteren in Kresorsellinsäure mit grossem Verlust verbunden, welcher mir die Beschaffung meines Ausgangsmaterials sehr erschwerte. Die weitere Reinigung der Kresorsellinsäure geschah durch Ueberführen in das Bleisalz und Zersetzen des letzteren mit Schwefelwasserstoff.

Behufs Darstellung des Dimethylanthrachrysons wurde die Kresorsellinsäure mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade so lange auf 100° erhitzt, bis das Reactionsproduct eine dickflüssige Consistenz erlangt hatte; in Wasser gegossen fielen je nach der Dauer des Erhitzens gelbe bis braungrüne Flocken, die durch Dekantiren und Auswaschen auf dem Filter von der Schwefelsäure befreit wurden. Durch Barytwasser wird das Dimethylanthrachryson als Barytsalz gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure abgeschieden und

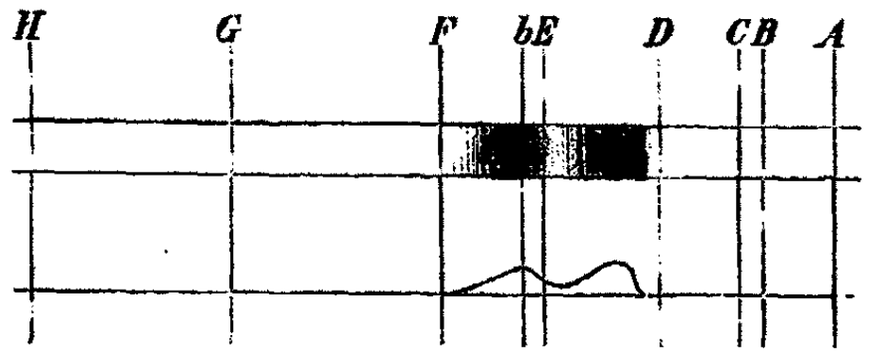
[1]) Diese Berichte XVIII, 2143, Anm.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2653.
[3]) Diese Berichte VI, 418.

aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in kleinen Nädelchen, die ein der Goldbronce ähnliches Aussehen besitzen. Aus 3 g Kresorsellinsäure wurden etwa 1—1.5 g reines Condensationsproduct erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6$
C	63.46	64.00 pCt.
H	4.17	4.00 »

Dimethylanthrachryson schmilzt noch nicht bei 360° und lässt sich schwer sublimiren, wobei es in rothgelben Blättchen erhalten wird. Es löst sich leicht in warmem Amylalkohol, Aceton, Chloroform sowie Eisessig, schwer in Aether und Schwefelkohlenstoff und ist unlöslich in Wasser, Benzol und Petroleumäther. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Alkohol. In Kalilauge, Soda, Ammoniak, Kalk- und Barytwasser löst es sich mit gelbrother Farbe. Beizen färbt es nicht an.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich schon Spuren der Verbindung mit prachtvoll fuchsinrother Farbe; die Lösung zeigt bei genügender Verdünnung 2 Absorptionsbänder im Grün.



Ueber Zinkstaub destillirt liefert das Dimethylanthrachryson einen dem Anthracen ähnlichen Kohlenwasserstoff.

Tetracetyldimethylanthrachryson. $C_{14}H_2(CH_3)_2O_2(C_2H_3O_2)_4$, erhält man beim Acetyliren des Dimethylanthrachrysons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat und reinigt es durch Auswaschen mit schwach alkalischem Wasser und einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_8O_2(C_2H_3O_2)_4$
C	61.32	61.54 pCt.
H	4.20	4.27 »

Die Verbindung bildet kanariengelbe, glasglänzende Nadeln, die bei 234° schmelzen; sie ist schwer löslich in Benzol, kaltem Eisessig und Alkohol, in der Hitze dagegen löst sie sich leicht.

Organ. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

160. C. Heydrich: Ueber einige Triphenylaminderivate.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Verfolg meiner Arbeit über Triphenylamin [1]) habe ich einige weitere Derivate dieser Verbindung untersucht.

Da Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin so reagirt, dass sich Hexamethylrosanilin bildet, so erschien es nicht unwahrscheinlich, dass bei seiner Einwirkung auf Triphenylamin sich nach folgender Gleichung salzsaures Hexaphenylrosanilin bilden würde:

$$COCl_2 + 3N(C_6H_5)_3 = H_2O + HCl + C\begin{cases} C_6H_4N(C_6H_5)_2 \\ C_6H_4N(C_6H_5)_2 \\ C_6H_4N(C_6H_5)_2 \\ \quad\quad\quad\

	Gefunden	Berechnet für $OHC(C_6H_4N(C_6H_5)_2)_3$
C	86.46	86.72 pCt.
H	6.31	5.65 »
N	5.38	5.51 »

Die Farbbase löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, wird Alkohol hinzugesetzt, so wird die Lösung sofort rein blau. Das entstandene schwefelsaure Salz fällt auf Zusatz von Wasser in blauen Flocken aus.

Einen dem salzsauren Hexaphenylrosanilin ähnlichen blauen Farbstoff erhält man, wenn man Triphenylamin mit Jodoform in Benzollösung 4 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt. Doch wurde der geringen Mengen Materials wegen dieser Farbstoff nicht weiter untersucht.

Ein besonderes Interesse schien mir das bereits früher[1]) von mir beschriebene, durch Reduction von Trinitrotriphenylamin erhaltene Triamidotriphenylamin, $N(C_6H_4NH_2)_3$, zu haben, da es dieselbe Formel besitzt, welche Nietzki[2]) dem Leukosaffranin zuschreibt. Höchstens in der relativen Vertheilung der Amidogruppen könnte zwischen beiden Formeln noch eine Verschiedenheit stattfinden.

Von dem Triamidotriphenylamin habe ich daher zunächst noch einige weitere Verbindungen analysirt, welche ich hier einschalten will.

Pikrinsaures Triamidotriphenylamin, $N(C_6H_4NH_2)_3 . 3C_6H_2(NO_2)_3OH$,

fällt auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung des Triamidotriphenylamins in kleinen verfilzten grünlichgelben Nadeln, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

	Gefunden	Berechnet
C	43.90	44.21 pCt.
H	3.06	2.76 »
N	18.41	18.62 »

Triamidotriphenylaminplatinchlorid, $2N(C_6H_4NH_2 . HCl)_3 . 3PtCl_4$,

entsteht, wenn man eine concentrirte salzsaure Triamidotriphenylaminlösung mit Platinchlorid versetzt. Man erhält kleine Nadeln, die in viel Wasser und Alkohol mit grünlicher Farbe löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.84	32.26 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2157.
[2]) Diese Berichte XVI, 477.

Hexamethyltriamidotriphenylaminchlormethylat,
$N(C_6H_4N(CH_3)_2CH_3Cl)_3$,

entsteht, wenn man salzsaures Triamidotriphenylamin mit überschüssigem Methylalkohol 6 Stunden lang auf 180—200° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols blieb eine braune Masse zurück, die wenige nadelförmige Krystalle zeigte. Sie wurde in das Platindoppelsalz, $2N(C_6H_4N(CH_3)_2CH_3Cl)_3 . 3PtCl_4$, übergeführt, welches ein grünliches Pulver bildet und bei der Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.70	28.26 pCt.
Cl	31.34	31.03 »

Was nun den Vergleich meines Triamidotriphenylamins mit dem Leukosaffranin anbetrifft, so scheinen mir die folgenden Beobachtungen zu zeigen, dass es kein Leukosaffranin ist.

Wäre mein Triamidotriphenylamin Leukosaffranin, so müsste es in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft in Saffranin übergehen. Im Gegensatz hierzu bleibt es aber, aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch Alkali gefällt, sogar in kochender Flüssigkeit ungefärbt.

Mit Oxydationsmitteln erzeugt das Triamidotriphenylamin eine Reihe prächtiger Farbreactionen:

Mit frisch gefälltem Braunstein zusammengebracht, oxydirt sich die wässrige Lösung seines salzsauren Salzes schon in der Kälte sofort zu einem mit schön blau-grüner Farbe in Lösung bleibenden Farbstoff. Beim Erwärmen wird die Farbe zerstört, ebenso unter vorheriger Bildung eines dunklen Niederschlags, bei Ueberschuss des Oxydationsmittels.

Verdünnte Kaliumbichromatlösung giebt ebenfalls sofort eine intensiv blaue Lösung, die sich bei Zusatz von mehr Kaliumbichromat in eine blaugrüne Fällung verwandelt. Beim Kochen erhält man unter Abscheidung eines schmutzigen Niederschlages eine nur wenig gefärbte röthliche Lösung.

Eisenchloridlösung erzeugt im ersten Moment eine schön blaue Färbung, die allmählich in ein schönes und intensives Violett übergeht. Erhitzt man Triamidotriphenylamin in Eisessig mit etwa seinem halben Gewicht Chloranil, so tritt eine blau-grüne Farbe auf.

Letztere Reaction wird höchst eigenthümlich verändert, wenn man an Stelle der Base ihr salzsaures Salz anwendet. Es entsteht dann nämlich eine schön fuchsinrothe Färbung, und der dieser zu Grunde liegende Farbstoff zeigt nun in der That im Allgemeinen die Saffraninreactionen. Namentlich ist seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wie die der Saffranine grün, und geht bei Wasserzusatz, wie bei diesen, nacheinander durch Blau und ein schönes Violett in das ursprüng-

liche Roth zurück. Auch wird die wässrige Lösung des rothen Farbstoffes durch Alkali nicht entfärbt. Dagegen ist der Farbstoff bläulicher und es fehlt ihm bisher die Fluorescenz, welche die Saffraninlösungen zeigen [1]).

Wenn sonach Triamidotriphenylamin auch kein Leukosaffranin ist, so scheint der Annahme von Nietzki doch soweit eine Berechtigung zuzukommen, als Letzteres zu Ersterem in naher genetischer Beziehung steht.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

161. W. Wense: Ueber einige Verbindungen des Guanidins mit Diketonen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die bekannte Fähigkeit der Diketone, mit Diaminen zu reagiren [2]), veranlasste mich, das Verhalten einiger derselben gegen Guanidin zu prüfen.

Phenanthrenchinondiguanyl [3]). Kocht man die Mischung einer heissen alkoholischen Lösung von 1 Molekülgewicht Phenanthrenchinon mit einer wässrigen Lösung von 2 Molekülgewichten Guanidin

---

[1]) Da Hr. Heydrich leider durch Kränklichkeit genöthigt ist, die Arbeit an dieser Stelle abzubrechen, beabsichtige ich, die vorliegende Frage in meinem Laboratorium weiter verfolgen und womöglich zum Abschluss bringen zu lassen.
Liebermann.

[2]) O. Hinsberg, diese Berichte XVII, 318; XVIII, 1228 und 2870; XIX, 483. A. F. Mason, diese Berichte XIX, 112.

[3]) Bei Gelegenheit einer reines Phenanthren erfordernden Arbeit fand ich folgendes Verfahren recht zweckmässig, um aus einem käuflichen, beiläufig 8 pCt. Anthracen enthaltenden Phenanthren das im Allgemeinen sehr schwer ganz rein gewinnbare Phenanthren herzustellen. Der Erfolg beruht darauf, dass sich aus einer Lösung von Rohphenanthren in Toluol beim Abkühlen ein sehr anthracenreiches Gemenge von Kohlenwasserstoffen ausscheidet. Zu dem Zweck kühlt man die Lösung von 3 Theilen Rohphenanthren in 5 Theilen warmem Toluol auf 10° ab und filtrirt von der stattfindenden anthracenreichen Ausscheidung ab. Das aus dem Filtrat durch Abdestilliren des Toluols erhaltene Product wird noch einmal in gleicher Weise behandelt. Das so gewonnene Phenanthren destillirt man, wobei noch schwerer flüchtige dunkle Bestandtheile zurückbleiben, und krystallisirt es schliesslich einmal aus 70 protigem Alkohol um. So wurde es in grossen, perlmutterglänzenden Blättern (Schmp. 96—98°) erhalten.

(in der Form des Carbonates) kurze Zeit am Rückflusskühler, so scheiden sich bei genügender Concentration aus der dunkelbraunen Lösung beim Erkalten Krystallmassen aus. Bei ganz kurzem Kochen mit Wasser geben diese eine gelbliche Lösung, die abgekühlt kleine gelbliche Prismen einer Base absetzt. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sich die Base hierbei unter Rückbildung von Phenanthrenchinon zersetzt. Durch Waschen mit Aether lässt sich die Base farblos erhalten. Sie reagirt alkalisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an, weswegen sie nicht selbst, sondern in der Form eines ihrer Salze analysirt wurde. Auf etwa 200° erhitzt färbt sie sich dunkelviolett.

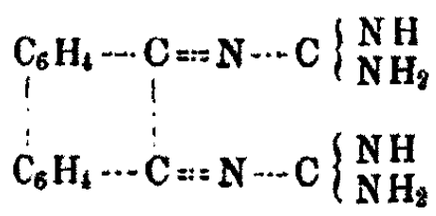
Salzsaures Phenanthrenchinondiguanyl krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in langen Nadeln, die bei 115° getrocknet ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_6$, 2 HCl
C	52.75	52.89 pCt.
H	4.55	4.41 »
N	22.58	23.14 »
Cl	19.86	19.56 »

Die Base $C_{16}H_{14}N_6$ ist also entstanden gemäss der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_2 + 2\,CN_3H_5 = C_{16}H_{14}N_6 + 2\,H_2O.$$

Ihre Constitutionsformel ist allem Anschein nach:



Die Versuche, einen Guanidinrest einzuführen, haben beim Phenanthrenchinon noch kein Resultat gehabt, wohl aber bei dem ihm sehr ähnlichen Benzil.

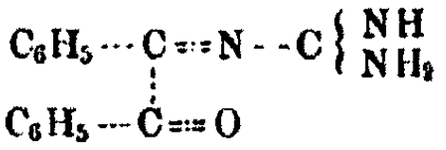
Benzilmonoguanyl. Bringt man 1 Molekülgewicht Benzil mit 1 Molekülgewicht Guanidin (als Carbonat) in Lösung wie oben zusammen, so erhält man beim Erkalten der hellbraunen Lösung einen Brei kleiner Prismen, die in Wasser unlöslich sind und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Gestalt rein weisser, oblonger Blättchen erscheinen. Diese Verbindung reagirt nicht alkalisch.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$
C	71.85	71.71 pCt.
H	5.35	5.18 »
N	17.26	16.73 »

Ihrer Bildung entspricht die Entstehungsgleichung:

$$C_{14}H_{10}O_2 + CN_3H_5 = C_{15}H_{13}N_3O + H_2O.$$

Die Constitution der Verbindung ist höchst wahrscheinlich folgende:



Benzildiguanyl. Lässt man 1 Molekülgewicht Benzil auf 2 Molekülgewichte Guanidin einwirken, so geben die beim Erkalten abgeschiedenen gelblichen Krystalle an kochendes Wasser eine Substanz ab, welche aus der farblosen Lösung beim Erkalten in krystallinischen Körnern ausfällt. Sie ist eine alkalisch reagirende und Kohlensäure aufnehmende Base, deren salzsaures Salz durch Verdunstenlassen seiner Lösung in langen Nadeln erhalten wird. Letzteres löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Salzsäure. Vorläufig habe ich nur das unlösliche Platindoppelsalz dieser Verbindung analysirt, welches in kleinen Würfeln oder in grossen, aus Würfeln zusammengesetzten Blättern erhalten wird.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{16}H_{16}N_6$, $2HCl$, $PtCl_4$
C	27.81	—	27.39 pCt.
H	2.72	—	2.57 »
Pt	27.07	—	27.67 »
N	11.89	11.79	11.98 »
Cl	30.59	—	30.38 »

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

162. C. Liebermann: Ueber das Verhalten der Opian- und Nitroopiansäure gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 2. April.)

Zu den interessanten Gesichtspunkten, welche die Opiansäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)(CO.H)$ darbietet, gehört auch die benachbarte Stellung ihrer Aldehyd- und Carboxylgruppe, welche sie als den Halbaldehyd einer substituirten Phtalsäure erscheinen lässt.

Es schien daher angezeigt, mit Hülfe dieser Säure festzustellen, wie sich aromatische *o*-Aldehydsäuren gegen Phenylhydrazin verhalten.

Der Versuch hat ergeben, dass 1 Molekül Opian- und Nitroopiansäure sich mit grosser Leichtigkeit mit 1 Molekül Phenylhydrazin unter Austritt nicht von einem, sondern von zwei Molekülen Wasser zu sehr beständigen Verbindungen vereinigen, in welchen wahrscheinlich neue ringförmige Atomgruppirungen anzunehmen sind.

Opianylphenylhydrazid, $C_{16}H_{14}N_2O_3$. Zu seiner Darstellung wird 1 Molekül in möglichst wenig siedendem Wasser gelöster Opiansäure mit der heissen, wässrigen Lösung je eines Moleküls salzsauren Phenylhydrazins und essigsauren Natrons vermischt. Alsbald findet die Ausscheidung eines gelblichen Oeles statt, welches beim Erkalten erstarrt. Das abfiltrirte, feste Product lässt sich aus Alkohol, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, zu fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 175° umkrystallisiren. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der theoretischen.

	Berechnet	Gefunden
C	67.91	68.08 pCt.
H	5.01	4.96 »
N	10.07	9.93 »

Die Substanz entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = 2\,H_2O + C_{16}H_{14}N_2O_3.$$

In Alkalien ist die Verbindung unlöslich, die saure Natur der Opiansäure ist demnach verschwunden. Sie hat dagegen den Charakter einer äusserst schwachen Base, insofern sie sich in rauchender Salzsäure in der Kälte löst, durch Wasserzusatz aber wieder gefällt wird. Ihre Lösung in conc. Schwefelsäure kann man auf 130° erwärmen, ohne dass eine Zerlegung der Substanz eintritt, die durch Wasser unverändert wieder abgeschieden wird.

Nitroopiansäurephenylhydrazin, $C_{16}H_{15}N_3O_6$. Führt man den obigen Versuch mit Nitroopiansäure unter denselben Bedingungen aus, so nimmt die Mischung sogleich eine tief gelbrothe Farbe an. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung ziemlich quantitativ in prachtvoll karminrothen Nadeln ab, welche bei 184° schmelzen.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{15}N_3O_6$.

	Gefunden	Berechnet
C	55.84	55.65 pCt.
H	4.62	4.35 »
N	12.56	12.17 »

und entsteht im Gegensatz zur vorigen aus 1 Molekül Nitroopiansäure und 1 Molekül Phenylhydrazin unter Austritt nur eines Moleküls Wasser. Sie ist noch eine Säure, da sie sich in kalten Alkalien, Ammon und Barytwasser mit rother Farbe löst und wird durch Säuren in der Kälte unverändert wieder gefällt. Offenbar ist sie das gewöhnliche Phenylhydrazinderivat der Nitroopiansäure:

$$C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)(CH\,.\,N_2H_3C_6H_5).$$

Aus heissen Lösungsmitteln lässt sich die Substanz nicht ohne theilweise Umwandlung in die folgende Verbindung umkrystallisiren; man kann sie aber durch Lösen in kaltem Aceton und Wiederfällen mit Wasser reinigen.

Kocht man die Verbindung mit Eisessig, so wird die ursprünglich rothe Lösung nach wenigen Augenblicken hellgelb. Beim Abkühlen erstarrt sie dann zu prachtvoll citronengelben Nadeln, welche in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Dieselbe gelbe Verbindung bildet sich auch, wenn man die rothe Phenylhydrazinverbindung in conc. Schwefelsäure löst und zu der hellgelben Lösung Wasser zusetzt. Auch rauchende Salzsäure, welche die rothe Verbindung in der Kälte zuerst roth löst, bewerkstelligt unter Gelbwerden der Lösung die Umwandlung in der Kälte nach kurzer Zeit und momentan beim Erhitzen. Phenylhydrazin wird dabei nicht abgespalten.

Nitroopianylphenylhydrazid, $C_{16}H_{13}N_3O_5$. Die gelbe Verbindung krystallisirt in schönen, seideglänzenden gelben Nadeln, welche bei 173° schmelzen. Aus der rothen Verbindung ist sie, wie die Analyse zeigt, durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden.

	Gefunden	Berechnet
C	58.36	58.71 pCt.
H	4.23	3.97 »
N	13.12	12.84 »

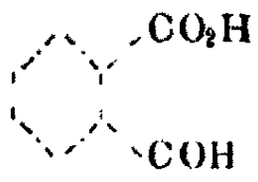
Nitroopianylphenylhydrazid ist in Alkalien auch beim Kochen unlöslich; es löst sich in heisser, rauchender Salzsäure und fällt durch Wasser unverändert aus. Mit rauchender Salzsäure und mit conc. Schwefelsäure lässt es sich bis 130° erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Gleich beständig ist es gegen Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid bis 160°. Zinn und Salzsäure reducirt es zu einer Amidoverbindung.

Der Austritt von 2 Wassermolekülen, der Verlust der Säurenatur dieser Verbindungen, endlich ihre grosse Beständigkeit gegen heisse Mineralsäure zeigen genugsam, dass hier eine andere Klasse von Verbindungen als die gewöhnlichen Hydrazinverbindungen der Aldehyde vorliegt.

Offenbar hat bei der Bildung dieser Verbindungen ein gleichzeitiger Angriff desselben Phenylhydrazinmoleküls auf die aldehydrische und auf die derselben benachbarte Carboxylgruppe stattgefunden.

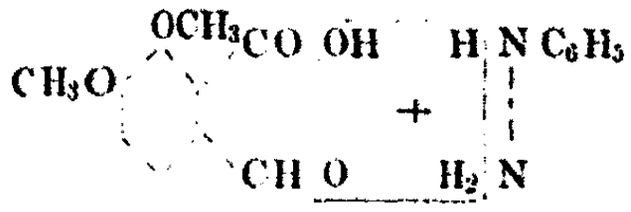
Aehnliche Erfahrungen hat bezüglich der Einwirkung der aromatischen *o*-Ketoncarbonsäure gegen Phenylhydrazin Roser[1]) gemacht.

Für die speciellere Formulirung dieser Verbindungen liegen noch verschiedene Möglichkeiten vor, namentlich so lange es nicht feststeht, ob man die aromatischen *o*-Aldehydsäuren nach der einfachen Formel als:

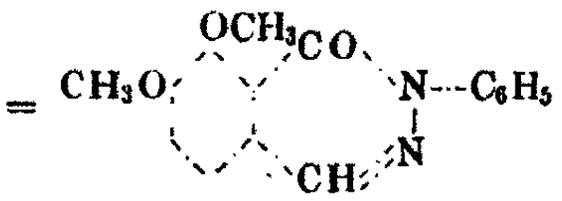


[1]) Diese Berichte XVIII, 802.

auffassen darf, oder vielleicht schon bei ihnen eine innere Bindung zwischen den *o*-Substituenten anzunehmen hat[1]). Geht man indessen von der wahrscheinlicheren ersteren Formel aus, so stimmen die ermittelten Thatsachen am besten zu der folgenden Bildungsart und Formulirung:

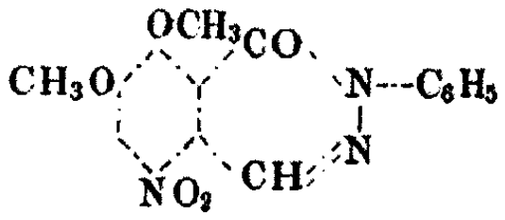


Opiansäure



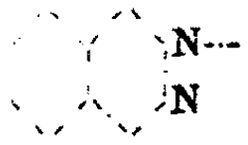
Opianylphenylhydrazid

und



Nitroopianylphenylhydrazid.

Falls die weiteren Untersuchungen diese Ansicht bestätigen, so hätte man es hier mit Verbindungen des Chemas:



»Opiazinen«, »Phtalazinen« zu thun, welche wie die »Chinopaline« und »Cämoline« zwei Stickstoffatome in einem Kern, aber in verschiedener Reihenfolge der Kohlenstoff- und Stickstoffatome enthalten.

Gegen salzsaures Hydroxylamin reagirt Opionsäure ähnlich wie gegen Phenylhydrazin gleichfalls unter Austritt von zwei Wassermolekülen.

Berlin. Org. Laborat. d. Techn. Hochschule.

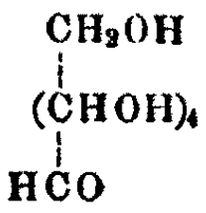
---

[1]) Die schon von Wöhler entdeckte unlösliche Modification der Opiansäure, in welcher letztere auch ihre Säurenatur verloren hat, wird mich vielleicht noch später auf diesen Punkt zurückführen.

163. Heinrich Kiliani: Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Dextrose.

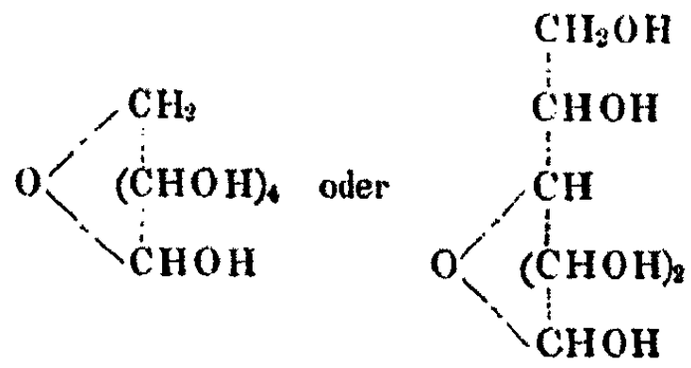
(Eingegangen am 25. März.)

Trotz der überaus zahlreichen Reactionen, welche gerade mit der Dextrose als der am leichtesten zugänglichen Zuckerart von der Formel $C_6H_{12}O_6$ durchgeführt wurden, ist die Constitution dieses Kohlenhydrates immer noch nicht völlig sicher festgestellt. Die Majorität der Fachgenossen dürfte allerdings die von Baeyer[1]) und Fittig[2]) aufgestellte Formel



als die richtige ansehen, wonach die Dextrose als Aldehyd des Mannits aufzufassen wäre; denn diese Formel erklärt am besten und einfachsten das Verhalten des Zuckers zu Oxydationsmitteln, die Bildung der Gluconsäure[3]) und Zuckersäure. Dagegen hat V. Meyer[4]) darauf hingewiesen, dass die Dextrose die für Aldehyde charakteristische Reaction mit fuchsinschwefliger Säure nicht giebt, und er zieht hieraus den Schluss, dass man dieselbe als Ketonalkohol zu betrachten habe, welcher unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln in Gluconsäure verwandelt wird, in ähnlicher Weise wie Acetylcarbinol in Milchsäure und Benzoylcarbinol in Mandelsäure[5]).

Gewissermaassen vermittelnd zwischen diesen beiden Auffassungen steht die von Tollens[6]) ausgesprochene Ansicht, dass der Dextrose die Formel



---

[1]) Diese Berichte III, 66.

[2]) Ueber die Constitution der sog. Kohlenhydrate. Tübingen 1871.

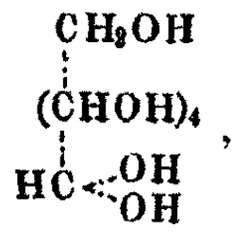
[3]) Kiliani und Kleemann, diese Berichte XVII, 1296.

[4]) Diese Berichte XIII, 2343.

[5]) Zincke und Breuer, diese Berichte XIII, 635. Ann. Chem. Pharm. 216, 303.

[6]) Diese Berichte XVI, 923.

zukomme; hiernach, wie auf Grund der Baeyer-Fittig'schen Formel, wäre dieselbe ein Anhydrid des siebensäurigen Alkohols,



aber mit dem Unterschiede, dass die beiden an der Anhydridbildung betheiligten Hydroxyle nach Baeyer-Fittig an demselben, nach Tollens dagegen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen sich befunden haben. Ein Anhydrid, wie es Tollens annimmt, wird natürlich nicht auf fuchsinschweflige Säure reagiren, gegen Oxydationsmittel aber sich ganz so verhalten wie der Aldehyd jenes Alkohols, so dass also die Auffassung von Tollens in der That dem Gesammtverhalten des Traubenzuckers am besten Rechnung tragen würde. Allerdings wird durch die Annahme einer solchen Anhydridbildung die Frage nach der Constitution dieses Kohlenhydrates sehr complicirt, denn von dem oben erwähnten Alkohol kann man nicht weniger als fünf derartige, unter sich verschiedene Anhydride ableiten.

Will man nun jene Frage experimentell beantworten, so wird es am zweckmässigsten sein, dieselbe in drei Unterfragen zu zergliedern, welche lauten:

1. Ist die Dextrose ein Ketonalkohol oder ein Anhydrid des mehrfach erwähnten siebensäurigen Alkohols (ω-Dioxypentoxyhexans)? Wenn letzteres der Fall sein sollte:

2. Ist der Anhydridsauerstoff nur mit einem oder mit mehreren Kohlenstoffatomen verbunden, d. h. ist der Zucker ein Aldehyd oder nicht? Und sollte auch hier die letztere Eventualität sich als die richtige erweisen?

3. Welche Kohlenstoffatome sind durch jenen Sauerstoff mit einander verbunden?

Vorläufig habe ich mir die Beantwortung der ersten Frage zur Aufgabe gemacht und glaube dieses Ziel erreichen zu können durch die Einwirkung von Blausäure auf Dextrose. Ist letztere nämlich ein Ketonalkohol, so wird sie durch Anlagerung von Blausäure in eine Verbindung verwandelt werden, welche keine normale Kohlenstoffkette mehr enthält, während jedes hier in Frage kommende Anhydrid des ω-Dioxypentoxyhexans unter gleichen Bedingungen eine Verbindung mit normaler Kohlenstoffkette liefern wird. Im Folgenden erlaube ich mir, über den ersten Theil dieser Untersuchung, die Ueber-

führung der Dextrose in Hexaoxyheptylsäure bezw. deren Lacton, Bericht zu erstatten[1]).

Je 100 g krystallisirter, wasserfreier Dextrose[2]) wurden mit 30 g Wasser versetzt und in einer mit Patentverschluss versehenen Flasche zunächst im kochenden Wasserbade erhitzt, bis ein ganz homogener Syrup entstanden war. Nach völligem Erkalten fügte ich die äquivalente Menge einer ca. 60procentigen Blausäure hinzu, schüttelte gut um und liess die Mischung in der luftdicht verschlossenen Flasche bei Zimmertemperatur stehen. In den ersten Tagen sammelte sich trotz fleissigen Umschüttelns immer wieder eine kleine, farblose Schicht (wahrscheinlich absolute Blausäure) auf der Oberfläche. Nach 4 Tagen fand ich am Boden eine schwache Krystallkruste, die sich jedoch nicht weiter vermehrte, also wohl aus Dextrosehydrat bestand. Nach ca. 8 Tagen hörte die Schichtenbildung auf, der Inhalt der Flasche färbte sich gelb und hierauf unter ausserordentlich lebhafter Wärmeentwicklung und starker Contraction intensiv dunkelroth, zeigte aber dann noch deutlichen Blausäuregeruch, der erst nach weiterer 24stündiger Digestion bei 35° verschwunden war. Nun bemerkt man entschiedenen Ammoniakgeruch, der Syrup giebt mit Eisenoxydoxydulsalz, Kalilauge und Salzsäure keine Spur einer Berlinerblaureaction, entwickelt aber mit Kalilauge allein schon in der Kälte reichlich Ammoniak; die Dextrose muss also durch die wässrige Blausäure sofort in das Ammonsalz einer Hexaoxyheptylsäure verwandelt worden sein:

$$C_6H_{12}O_6 + CNH + 2\,H_2O = C_7H_{13}O_8NH_4.$$

Genau die gleichen Erscheinungen sind zu beobachten, wenn man das obige Gemenge direct bei 35° digerirt, sie folgen nur in viel kürzerer Zeit auf einander. In beiden Fällen bedingt aber die im Momente der Hauptreaction eintretende starke Erwärmung einen beträchtlichen Substanzverlust in Folge von Verharzung, weshalb es am zweckmässigsten ist, die Mischung nur so lange bei 35° zu digeriren, bis gerade die Gelb- bezw. Rothfärbung beginnt, dann die Flasche sofort in kaltes Wasser zu stellen und erst nach Vollendung der Hauptreaction nochmals auf 35° zu erwärmen bis zum völligen Verschwinden des Blausäuregeruches. Bei dieser letzteren Operation findet übrigens auch Sauerstoffabsorption statt, wenigstens bemerkt man beim Oeffnen der Flasche regelmässig eine Druckverminderung.

---

[1]) Gleichzeitig hat Hr. Dr. Schunck im hiesigen Laboratorium die Beantwortung der Frage 2 übernommen, indem er die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dextrose (und Lävulose) zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung macht.

[2]) Hrn. Dr. A. Behr in Chicago bin ich für die gütige Uebersendung einer grösseren Quantität dieses Präparates zu grossem Danke verpflichtet.

Nach beendigter Reaction verdünnte ich den Syrup stark mit Wasser, fügte die der angewandten Blausäure äquivalente Menge von Barythydrat hinzu und dampfte auf dem Wasserbade ein bis zum gänzlichen Verschwinden des Ammoniakgeruches. Hierauf wurde der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, das Filtrat fast bis zur Syrupsconsistenz verdampft, mit dem 10fachen Volumen 92procentigen Alkohols vermischt und kräftig umgeschüttelt. Hierdurch wird ein fast schwarz gefärbtes Harz gefällt, das sich beim Schütteln zusammenballt und an den Wänden festlegt. Nach völliger Klärung wurde die roth gefärbte Lösung abgegossen und die Hauptmenge des Alkohols durch Destillation entfernt. Aus der concentrirten Flüssigkeit setzen sich dann im Verlaufe von einigen Tagen harte Krystallkrusten ab, deren Mutterlauge nach abermaligem Eindampfen und Ausschütteln oder noch besser Auskochen mit Alkohol noch erhebliche Mengen derselben Substanz liefert. Diese wird behufs weiterer Reinigung in heissem Wasser gelöst, die Lösung stark concentrirt, unter beständigem Umrühren erkalten gelassen, die ausgeschiedene Krystallmasse auf einem Saugtrichter gesammelt und auf diesem durch Beträpfeln mit Alkohol von der Mutterlauge befreit. Die reine Substanz reagirt neutral, sie löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und gar nicht in Aether; sie erweicht allmählich zwischen 145 und 148°; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_{12}O_7$.

0.2057 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.3045 g Kohlensäure und 0.1112 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_7$	Gefunden
C	40.38	40.35 pCt.
H	5.77	5.98 »

Die Substanz ist linksdrehend; ich fand $[\alpha]_D = -55.3°$ bei einer Lösung, für welche $p = 0.4721$, $(p + q) = 13.9602$, $d = 1.0144$, $t = 17.5°$ C., $l = 1$ dm und $\alpha = -1.9°$ war.

Die reine Verbindung dürfte in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit den Saccharinen an die Seite zu stellen sein. Bei langsamer Krystallisation erhält man sehr leicht grosse, wohlausgebildete und stark glänzende Krystalle, bezüglich deren Formen ich Hrn. Prof. Haushofer nachstehende Mittheilung verdanke:

Krystallsystem rhombisch:

$$a : b : c = 0.3797 : 1 : 0.8847.$$

Farblose Krystalle der Combination:

$$\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty \,.\, \tfrac{1}{2} \breve{P} \infty \,.$$
$$(p) \quad (b) \quad q \quad (n)$$

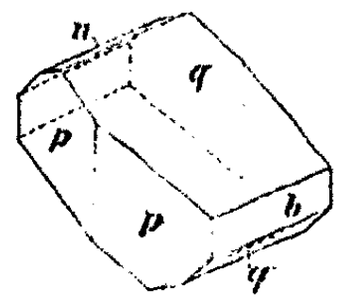
Entweder prismatisch nach der Verticalaxe (Fig. 1), sehr oft aber auch tafelförmig durch Vorwalten eines Flächenpaares von q, in

diesem Falle durch unvollzählige Flächenentwicklung gewöhnlich von monoklinem Habitus (Fig. 2).

Fig. 1.



Fig. 2.



	Gemessen	Berechnet	
p : p =	*138° 25′	— —	(vorn)
b : q =	*131 30	— —	
n : b =	114 0	113° 52′	
n : n =	131 41	132 16	
q : q =	97 5	97 0	
p : n =	97 54	98 16	
q : p =	103 33	103 37	

Beim Kochen der Substanz mit Metalloxyden oder Carbonaten entstehen leicht Salze, deren Zusammensetzung beweist, dass jener Körper das Lacton einer Hexaoxyheptylsäure (Dextrosecarbonsäure) ist. Ich konnte jedoch bisher keines von diesen Salzen zum Krystallisiren bringen und beschränke mich deshalb darauf, die Analyse des gummiartigen Kalksalzes mitzutheilen.

0.1498 g im Vacuum getrocknetes Salz lieferten unter ausserordentlich starkem Aufblähen 0.0174 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$		Gefunden
CaO	11.43	11.61 pCt.

Durch kochende, concentrirte Jodwasserstoffsäure wird das krystallisirte Lacton sehr leicht in ein Heptolacton verwandelt, welches jedoch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre nur Spuren einer Heptylsäure, wohl aber grosse Mengen von Kohlenwasserstoffen liefert. Dieser letztere Umstand, welchen Kehrer und Tollens[1]) bei der Reduction der Lävulinsäure, und ich selbst bei der Reduction des normalen Caprolactons[2]) sowie bei derjenigen des α-Methylcaprolactons[3]) als secundären beobachteten, ist also hier der überwiegende. In Folge dessen sehe ich mich genöthigt, behufs Lösung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 248.
[2]) Kiliani und Kleemann, l. c.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3071.

des zweiten Theiles meiner Aufgabe: Ermittlung der Constitution der gewonnenen Hexaoxyheptylsäure — das zum Vergleiche nöthige normale Heptolacton auf synthetischem Wege darzustellen, womit ich eben beschäftigt bin. Ausserdem habe ich auch die Oxydation des krystallisirten Lactons in Angriff genommen und hoffe darüber bald weitere Mittheilung folgen lassen zu können[1]).

München, den 23. März 1886.

164. R. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber Krokonsäure und Leukonsäure.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

In unserer früheren Mittheilung über Krokonsäure und Leukonsäure[2]) erwähnten wir der Thatsache, dass die Krokonsäure sich mit Anilin, in ähnlicher Weise wie die aromatischen Chinone, zu stark gefärbten Aniliden vereinigt.

Wir haben inzwischen diese Körper näher untersucht und ausserdem die Reaction des Phenylhydrazins sowie der Orthodiamine auf diese Säure eingehender studirt.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Krokonsäure mit Anilin, oder mischt man ziemlich concentrirte wässrige Lösungen von salzsaurem Anilin und krokonsaurem Kali, so scheiden sich hellgelbe Blättchen aus, welche nichts anderes sind als das Anilinsalz der Krokonsäure.

Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und aus seinen Lösungen lässt sich die Krokonsäure durch Chlorbaryum oder Silbernitrat in Form ihres Baryum- oder Silbersalzes unverändert abscheiden.

Wir haben die in dem lufttrocknen Salz vorhandene Krokonsäure durch Wägen des erhaltenen Silberkrokonats bestimmt und gelangten so zu der Formel $C_5H_2O_5(C_6H_7N)_2$.

---

[1]) Die oben mitgetheilten Erfahrungen bezüglich der Krystallisationsfähigkeit des Lactons der Dextrosecarbonsäure veranlassten mich, auch die Reindarstellung des Lactons der Lävulosecarbonsäure nochmals zu versuchen und ich habe jetzt in der That auch die letztere Verbindung im krystallisirten Zustande erhalten.

[2]) Diese Berichte XIX, 293.

	Berechnet	Gefunden
$C_5H_3O_5$	43.29	43.84 pCt.

Das erhaltene Silbersalz ergab 60 pCt. Silber, während die Formel $C_5Ag_2O_5$ 60.67 pCt. Silber verlangt.

Erhitzt man das Anilinsalz mit Alkokol auf dem Wasserbade, so geht es in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich tief roth und erstarrt nach einiger Zeit plötzlich zu einem Brei von feinen, mennigrothen Nadeln.

Der entstehende Körper ist nicht unzersetzt schmelzbar, und in allen indifferenten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Anilin, nur spurweise löslich, ertheilt denselben jedoch eine intensiv rothe Farbe.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{17}H_{12}O_3N_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	69.86	70.02	70.19	—	pCt.
H	4.11	4.44	4.60	—	»
N	9.58	—	—	9.72	»

Der Körper war also aus dem Anilinkrokonat durch Abspaltung von zwei Wassermolekülen entstanden und muss als Dianilid der Krokonsäure aufgefasst werden.

Der Körper löst sich leicht in wässriger Alkalilauge und wird durch Säuren aus dieser Lösung theilweise unverändert abgeschieden. Diese Thatsache deutet darauf hin, dass hier nicht die Hydroxyle, sondern die Ketonsauerstoffe durch Anilinreste ersetzt sind, und macht die Constitutionsformel $C_5(OH)_2O(NC_6H_5)_2$ für die Verbindung wahrscheinlich.

Ein in der letzten Abhandlung erwähntes Trianilid hat sich nachträglich als anilinhaltiges Dianilid erwiesen, und es gelang auch durch energischere Einwirkung von Anilin nicht, mehr als zwei Anilinreste in glatter Weise in die Krokonsäure einzuführen.

Erhitzt man die alkalische Lösung des Dianilids, so wird letzteres in Anilin und Krokonsäure gespalten, wendet man jedoch statt der Alkalilauge *wässriges Ammoniak* an, so entsteht das Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche sich von der Krokonsäure durch den Gehalt an Stickstoff, der hier in Stelle von Sauerstoff eingetreten ist, unterscheidet. Diese Säure, welche wir als »Krokonaminsäure« bezeichnen wollen, ist der Formel $C_5H_3NO_4$ entsprechend zusammengesetzt. Sie zeigt, zum Unterschied von der zweibasischen Krokonsäure, einen einbasischen Charakter.

Im Uebrigen bildet sie wie diese schwer lösliche Baryum- und Silbersalze. Das Ammoniaksalz krystallisirt in schön rothen Prismen, welche einen bläulichen Flächenschimmer zeigen. Die Analyse bestätigte die Formel $C_5H_2NO_4NH_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	37.97	38.36	—	pCt.
H	3.79	4.14	—	»
N	17.72	—	17.36	»

Der zu niedrige Stickstoff- und zu hohe Kohlenstoffgehalt lässt einen Ammoniakverlust beim Trocknen der Substanz vermuthen.

Das durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum daraus erhaltene Barytsalz bildet schwer lösliche, gelbe Nädelchen, welche Krystallwasser enthalten.

Das bei 100° getrocknete Salz ist der Formel $(C_5H_2NO_4)_2Ba + 3H_2O$ entsprechend zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	25.43	25.16	—	pCt.
H	2.11	2.47	—	»
Ba	29.19	—	29.11	»

Das Silbersalz bildet goldgelbe, ebenfalls wasserhaltige Nadeln, welche sich bei 100—110° unter Wasserverlust roth färben. Die Analyse der trocknen Substanz bestätigte die Formel $C_5H_2NO_4Ag$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	24.19	24.66	—	—	pCt.
H	0.80	1.06	—	—	»
N	5.64	—	5.89	—	»
Ag	43.54	—	—	43.82	»

Der einbasische Charakter der Krokonaminsäure liesse vermuthen, dass dieselbe aus der Krokonsäure durch Austausch eines Hydroxyls gegen eine Amidogruppe entstanden ist. Andererseits kann aber auch ein Ketonsauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt und dadurch der saure Charakter der Substanz abgeschwächt worden sein.

Den beiden Auffassungen entsprechen die Constitutionsformeln:

$$C_3O_3OHNH_2 \text{ und } C_3O_2NH(OH)_2.$$

Für letztere Formel spricht der Umstand, dass der Körper nicht durch Erhitzen des krokonsauren Ammoniaks entsteht und dass die Ketonsauerstoffe im Allgemeinen reactionsfähiger sind als die Hydroxyle.

Versetzt man die wässrige Lösung eines Krokonsäuresalzes mit salzsaurem Phenylhydrazin, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus. Der entstandene Körper ist in Wasser unlöslich, er löst sich jedoch leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten, erst über 300° schmelzenden Nadeln. Wie die Analyse des unten beschriebenen Kaliumsalzes zeigt, ist hier ein Phenylhydrazinrest für einen Keton-

sauerstoff der Krokonsäure eingetreten, und dem Körper kommt daher die Constitutionsformel:

$$C_6H_5NH\cdots N=C_5O_2(OH)_2$$

zu.

Der Körper ist dieser Formel entsprechend eine zweibasische Säure und bildet mit Alkalien krystallinische, stark gefärbte Salze.

Das Kalisalz bildet fast schwarze, kupferglänzende Nadeln, welche in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich sind und daraus durch Kalilauge oder Alkohol abgeschieden werden. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{11}H_6N_2O_4K_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	42.85	42.46	—	—	pCt.
H	1.94	2.31	—	—	»
N	9.25	—	9.55	—	»
K	25.32	—	—	25.51	»

Erhitzt man Krokonsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, so scheinen höhere Hydrazide derselben zu entstehen. Die Reaction verläuft jedoch wenig glatt und es gelang nicht, ein gut charakterisirtes Product zu erhalten. Leukonsäure wirkt auf Phenylhydrazin oxydirend ein und scheint als solche kein Hydrazid zu bilden.

Wir haben schliesslich noch die Einwirkung des Orthotoluylendiamins auf Krokonsäure und Leukonsäure studirt. Nach den Untersuchungen von Hinsberg[1]) reagiren die beiden Amidogruppen der Orthodiamine auf Doppelketone in ähnlicher Weise, wie die Amidogruppe des Phenylhydrazins.

Hier werden jedoch stets zwei Ketonsauerstoffe durch Stickstoff ersetzt und es entstehen eigenthümliche, ringförmig constituirte Körper, die »Chinoxaline«. Nach den neuesten Untersuchungen von Witt[2]) sind die Chinoxaline die Grundsubstanzen einer Reihe von interessanten Farbstoffen, der Eurhodine.

Die Reaction der Orthodiamine auf die Krokonsäure und namentlich auf die Leukonsäure schien uns für eine nähere Bestätigung unserer Ansichten über die Constitution dieser Körper sehr geeignet, im Uebrigen beabsichtigen wir nicht, mit unseren Versuchen in die schöne Arbeit des Hrn. Hinsberg einzugreifen.

Enthält die Krokonsäure drei, die Leukonsäure fünf Ketongruppen, so ist zu erwarten, dass auf erstere ein, auf letztere zwei Moleküle eines Orthodiamins in obigem Sinne reagiren. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

[1]) Diese Berichte XVII, 318; XVIII, 1228.
[2]) Diese Berichte XIX, 441.

Beide Säuren wirken mit grosser Leichtigkeit auf Orthotoluylendiamin ein. Man hat nur nöthig, ihre kalte, wässrige Lösung mit der eines Salzes dieser Base zu mischen.

Die Krokonsäureverbindung scheidet sich in feinen, grünschillernden Nadeln ab, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol mit brauner Farbe löslich und nicht unzersetzt schmelzbar sind.

Die Analyse führte zu der Formel

$$C_7H_6 \cdot \overset{N}{\underset{N}{\rangle}} C_5O(OH)_2.$$

	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_3$	Gefunden I.	II.	
C	63.15	62.93	—	pCt.
H	3.51	4.00	—	»
N	12.28	—	12.55	»

Der Körper besitzt wie das Phenylhydrazid die Eigenschaften einer zweibasischen Säure. Das Kaliumsalz krystallisirt in schwarzen, metallschimmernden Nadeln und ergab, bei 140° getrocknet, den für die Formel $C_{12}H_6N_2O_3K_2$ berechneten Kaliumgehalt.

	Berechnet	Gefunden
K	25.65	25.89 pCt.

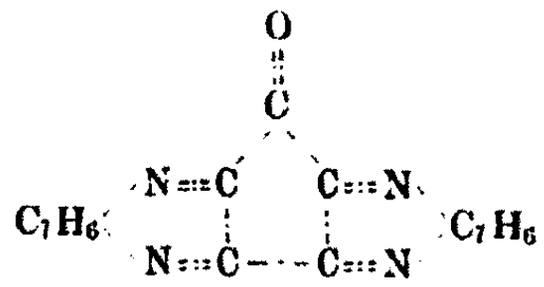
Die Leukonsäure scheidet aus der wässrigen Lösung von salzsaurem Toluylendiamin einen gelben, voluminösen Niederschlag ab. Das Product ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, es löst sich leicht in warmem Chloroform und krystallisirt daraus in schönen, goldgelben Nadeln. Diese Krystalle enthalten etwa 20 pCt. Chloroform, welches erst gegen 140° vollständig entweicht.

Der Körper schmilzt über 300° und ist theilweise unzersetzt sublimirbar. Er besitzt keine sauren, wohl aber schwach basische Eigenschaften. Er löst sich in concentrirter Salzsäure mit gelbbrauner Farbe, wird aber durch Wasser aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{12}N_4O$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	73.07	73.14	73.33	—	pCt.
H	3.87	4.32	4.08	—	»
N	17.94	—	—	18.25	»

Die Bildung der vorliegenden Substanz liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von uns ausgesprochenen Ansicht, dass der wasserfreien Leukonsäure die Formel C_5O_5 zukommt, dass sie, um uns der von v. Baeyer vorgeschlagenen Nomenclatur zu bedienen, ein Pentaketopentamethylen ist.

Den vorliegenden Körper kann man sich wohl nur durch Eintritt von zwei Tolylendiaminresten in das Molekül C_5O_5 unter Austritt von vier Sauerstoffatomen entstanden denken, und seine Constitution muss alsdann der nachstehenden Formel entsprechen:



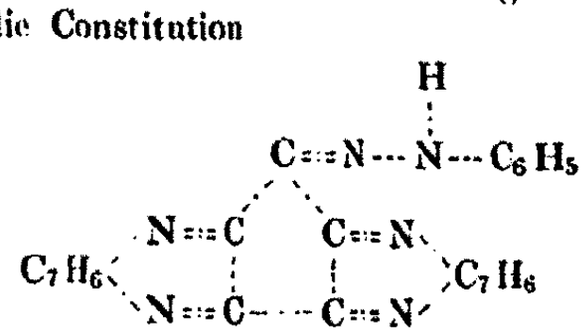
Bemerkenswerth ist, dass in dieser Formel fünf geschlossene Ringe enthalten sind.

Das Leukonditoluylenchinoxalin, wie man den Körper nennen kann, enthält nach obiger Formel noch einen Ketonsauerstoff, und es lag die Möglichkeit vor, dass auch dieser noch durch einen stickstoffhaltigen Rest ersetzt werden konnte.

Suspendirt man den Körper in einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und erhitzt auf dem Wasserbade, so geht er in Lösung und nach einiger Zeit scheidet sich ein rothes Krystallpulver ab. Wasser fällt aus den roth gefärbten Mutterlaugen die entstandene Verbindung vollständig aus.

Der neu gebildete Körper löst sich schwierig in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Aus Eisessig krystallisirt er in prachtvoll zinnoberrothen Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht bestimmbar ist.

Die Analyse bestätigte die Voraussetzung, dass hier ein Phenylhydrazinrest für das letzte Sauerstoffatom eingetreten war, und der Körper mithin die Constitution



besitzt.

	Berechnet für $C_{25}H_{18}N_6$	Gefunden I.	II.	
C	74.62	74.51	—	pCt.
H	4.47	4.81	—	»
N	20.89	—	21.31	»
	100.00		100.63 pCt.	

Der Körper zeigt die Eigenschaften einer schwachen Base. Mit Säuren bildet er dunkelgrün gefärbte Salze. Man erhält z. B. das

Chlorhydrat als dunkelgrünen Niederschlag, wenn man die in Chloroform gelöste Base mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure schüttelt. Durch Waschen mit Wasser werden diese grünen, in verdünnten Säuren unlöslichen Salze in die rothe Base zurückverwandelt.

Das Phenylhydrazid des Leukonditoluylenchinoxalins, wie dieser Körper zu benennen ist, stellt sich dem früher beschriebenen Pentoxim, $C_5(NOH)_5$ (l. c.), an die Seite; es ist ein Leukonsäuremolekül, in welchem alle fünf Sauerstoffatome durch stickstoffhaltige Reste vertreten sind.

Die Constitution des vorliegenden Körpers liegt jedoch viel klarer zu Tage, als die des Pentoxims, da hier die Substitution stufenweise vorgenommen wurde, und ausserdem die Verbindung wirklich frei von Sauerstoff ist.

Wir glauben, dass mit Untersuchung der beiden letztbeschriebenen Verbindungen die Constitutionsfrage der Leukonsäure, und mithin auch der Krokonsäure, als abgeschlossen angesehen werden kann.

Basel, Universitätslaboratorium.

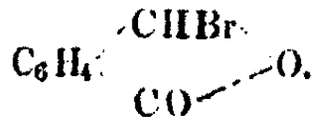
---

165. S. Racine: Ueber Phtalaldehydsäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe hatte ich die Untersuchung einiger Derivate der Orthotoluylsäure[1]) unternommen und suchte in erster Linie Brom in das Methyl einzuführen. Dabei war ich zu demselben Resultat wie kürzlich Hjelt[2]) gelangt, dass Brom in Dampfform die Orthotoluylsäure in Phtalid verwandelt.

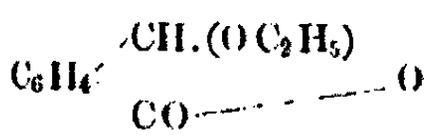
Es hat mich dies veranlasst, Brom statt auf obige Säure auf Phtalid selbst einwirken zu lassen. Das Phtalid wurde auf 130—150° erwärmt und die berechnete Menge Brom (2 Atome) mit Hülfe eines Kohlensäurestroms eingeleitet. Es entsteht so ein Monobromphtalid von folgender Zusammensetzung:



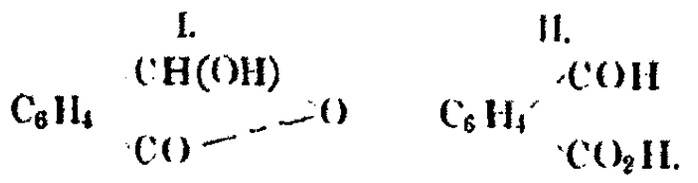
[1]) Die zu meinen Versuchen benutzte *o*-Toluylsäure hatte ich durch Reduction von Phtalid mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt. Auf diese Weise lassen sich leicht grössere Mengen der Säure ganz rein erhalten.

[2]) Diese Berichte XIX, 412.

Dasselbe löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 85—86°. Durch Oxydation wird es leicht in Phtalsäure verwandelt. Aus Alkohol kann man es nicht umkrystallisiren, da schon beim gelinden Erwärmen das Brom als Bromwasserstoff eliminirt wird. Es entsteht bei Anwendung von absolutem Alkohol ein Aether, der der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ entspricht und der wahrscheinlich als



aufzufassen ist. Bei Anwendung von verdünntem Alkohol bildet sich gleichzeitig eine Säure. Die letztere entsteht quantitativ aus dem Bromphtalid beim Erwärmen mit Wasser. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der Formel $C_8H_6O_3$, also einem Monohydroxylphtalid oder einer Phtalaldehydsäure (*o*-Aldehydobenzoësäure).



Ihr Verhalten beweist, dass der aus Bromphtalid und Wasser entstehenden Verbindung die letztere Formel (II) zukommt, dass sie als Orthoaldehydobenzoësäure oder Phtalaldehydsäure zu bezeichnen ist. Sie ist eine ausgesprochene Säure, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst und bei 98—100° schmilzt. Mit Basen und mit Carbonaten bildet sie Salze, und aus der Analyse des Silbersalzes geht hervor, dass eine einbasische Säure vorliegt. Mit Phenylhydrazin liefert sie eine charakteristische Verbindung. Beim Vermischen der wässerigen Lösung der Säure mit einer salzsauren oder essigsauren Lösung von Phenylhydrazin scheiden sich nach kürzester Zeit feine, gelbe Nadeln aus.

Ich beabsichtige obige Säure, deren Auffindung eine Lücke in der Gruppe der Phtalsäurederivate ausfüllt, ausführlich zu untersuchen.

Genf, Universitätslaboratorium.

166. A. Ladenburg: Ueber Pentamethylendiamin und Tetramethylendiamin.

(Eingegangen am 26. März.)

Zu der von mir jüngst[1]) mitgetheilten Darstellung von Pentamethylendiamin möchte ich hier zunächst einige Nachträge geben, die das Frühere verbessern und vervollständigen, und die ich jetzt, als ich die Base in grösseren Mengen herstellte, gefunden habe.

Durch Reduction des Trimethylencyanürs entsteht, wie ich früher gezeigt habe, neben Ammoniak und Pentamethylendiamin Piperidin, und deshalb enthält auch das rohe Chlorhydrat, wie man es durch Abdampfen der mit Wasserdampf übergetriebenen Base nach Neutralisation mit Salzsäure erhält, stets kleine Mengen von Piperidinchlorhydrat. Wenn man dieses nicht gereinigte Chlorhydrat auf Pentamethylendiamin verarbeitet, so ist die früher angegebene Methode, in der Behandlung mit Kali und Aether bestehend, nicht unpraktisch, weil die Anwesenheit von Piperidin die Löslichkeit des Diamins in Aether erleichtert. Wenn man aber das direct gewonnene Chlorhydrat zunächst durch Waschen mit kaltem, absolutem Alkohol von salzsaurem Piperidin befreit (vergl. diese Berichte XVIII, 3100) und aus dem so gereinigten Chlorhydrat das Pentamethylendiamin darstellen will, so ist der Zusatz von Aether unnütz und selbst hinderlich, da das reine Diamin in Aether fast unlöslich ist. Man übergiesst dann das trockene Chlorhydrat mit concentrirter Kalilauge, fügt festes Stangenkali hinzu, giesst nach einiger Zeit von dem abgeschiedenen Chlorkalium ab und trocknet über Kali. Die letzten dem Chlorkalium beigemengten Antheile von Base kann man durch Ausschütteln mit Aether, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat, gewinnen.

Der Siedepunkt des reinen Pentamethylendiamins liegt bei 178° bis 179° (früher 175—178°), in einer Kältemischung erstarrt es sofort zu Krystallen, die aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzen. Ueber die Salze der Base ist noch folgendes nachzutragen. Das Goldsalz krystallisirt in hübschen, in Wasser leicht löslichen Prismen, auch Pikrat und Quecksilberdoppelsalz sind leicht löslich und krystallisirbar, während das Perjodid aus dem Chlorhydrat durch Jodjodkalium sofort gefällt wird und aus Alkohol in hübschen, fast schwarzen Krystallen erhalten werden kann.

Die Reduction des Aethylencyanürs durch Natrium und Alkohol verläuft viel weniger glatt als die des Trimethylencyanürs, d. h. man erhält mehr Ammoniak und weniger Tetramethylendiamin, daneben

[1]) Diese Berichte XVIII, 2956.

entsteht in geringer Menge Pyrrolidin. Trotz wiederholt versuchter Modification der Methode habe ich daran nichts zu ändern vermocht. Um aber auch nur einigermaassen genügende Ausbeute an Tetramethylendiamin zu erhalten, darf man die Reduction nicht bei zu hoher Temperatur ausführen und muss die Destillate mit Salzsäure genau neutralisiren (bei Uebersättigung damit erhält man stark gefärbte Chlorhydrate).

Das Chlorhydrat aus dem wässrigen Destillat besteht grösstentheils aus dem Salz des Tetramethylendiamins, während mit dem Alkohol hauptsächlich Ammoniak übergeht. Um das erstere zu reinigen, wird es mehrfach aus 85proc. Alkohol umkrystallisirt, wodurch man es in weichen, tafelartigen Krystallen erhält, die meist noch schwach röthlich gefärbt sind und ihren Farbstoff erst nach längerem Kochen mit Thierkohle abgeben.

Die Reinheit des so gewonnenen Salzes wird durch folgende Analyse bewiesen:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2H_4 2HCl$
C	29.60	29.85 pCt.
H	8.67	8.70 »
Cl	44.34	44.03 »

Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat mit einem Ueberschuss von festem gepulvertem Natronhydrat und etwas concentrirter Kalilauge zerlegt, aus einer Kupferretorte destillirt und das Destillat durch Kali entwässert. Bei der Destillation geht ein verhältnissmässig kleiner Theil unter 150° über, der wahrscheinlich Pyrrolidin enthält, während die Hauptmenge zwischen 150° und 160° siedet. Aus dem letzteren Antheil wird durch weiteres Fractioniren das reine, bei 158—160° siedende Tetramethylendiamin gewonnen.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2H_4$
C	54.72	54.55 pCt.
H	13.64	13.63 »
N	31.62	31.82 »
	99.98	100.00 pCt.

Die Base stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei niederer Temperatur leicht krystallinisch erstarrt und erst bei 23—24° schmilzt. Sie besitzt einen sehr starken Piperidingeruch, zieht rasch Kohlensäure an, raucht etwas an der Luft und löst sich leicht in Wasser. Sie ist im Stande, die stärksten Säuren zu neutralisiren. Das Sulfat, welches beim Neutralisiren mit Schwefelsäure und Verdunsten entsteht, bildet hübsche Krystalle und ist nicht zerfliesslich.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus der nicht zu verdünnten Lösung des Chlorhydrats nach Versetzen mit Platinchlorid ziemlich rasch in Nadeln aus, welche die erwartete Zusammensetzung

$$C_4H_8N_2H_4\,2HCl\,PtCl_4$$

besitzen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	39.15	39.34 pCt.

Das Golddoppelsalz ist sehr schwer löslich und krystallisirt in gelben Prismen. Auch das Pikrat ist schwer löslich und wird durch Pikrinsäure aus der Lösung des Chlorhydrats sofort in seideglänzenden, verfilzten, dünnen, gelben Nadeln gewonnen. Jod in Jodkalium erzeugt in derselben Lösung einen undeutlich krystallinischen Niederschlag, während Quecksilberchlorid und Cadmiumkaliumjodid keine Fällung bewirken.

Dass bei der Reduction des Aethylencyanürs neben dem Diamin auch das Imin, das von Ciamician und Magnaghi kürzlich entdeckte Pyrrolidin[1]) entsteht, scheint mir durch folgenden Versuch bewiesen. Versetzt man die wässrige Lösung des durch Reduction gewonnenen rohen Chlorhydrats von Tetramethylendiamin (s. oben) mit Natron, schüttelt mit Aether und entzieht diesem die in Lösung gegangene Base wieder durch Salzsäure, so giebt diese Lösung nicht mehr das schwer lösliche Platindoppelsalz des Tetramethylendiamins, sondern ein ausserordentlich leicht lösliches Doppelsalz. Dagegen giebt sie ein schwer lösliches, ölig ausfallendes, aber sehr bald krystallinisch erstarrendes Golddoppelsalz. Dasselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmolz dann unter Zersetzung bei 206°. Die Analyse lieferte auf Pyrrolidingoldchlorid stimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_9NHClAuCl_3$
C	11.76	11.7 pCt.
H	2.46	2.43 »
Au	47.87	47.88 »

Hier möchte ich noch hinzufügen, dass ich die von mir angewendete Methode der Verwandlung von Cyanüren in Amine auch auf Monocyanüre ausgedehnt habe und dass sie auch da, wenigstens in den zwei untersuchten Fällen, sehr gute Ausbeute gab. So habe ich Benzylcyanid in Phenyläthylamin verwandelt, dessen Siedepunkt ich bei 194.5—195° fand, während gewöhnlich 193° angegeben wird. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	79.31	79.34 pCt.
H	9.38	9.09 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 2079.

Ebenso hat Hr. stud. Oldach das Cyanäthyl durch Natrium und Alkohol in Propylamin verwandelt, welches sich so leicht gewinnen lässt.

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass ich wiederholt versucht habe, aus dem Aethylendiamin das Aethylenimin, C_2H_4NH, das doch ein grösseres Interesse verdient, darzustellen, dass es mir zwar noch nicht gelungen ist, den Körper zu fassen, dass ich aber diese Versuche noch fortsetze.

Bei dieser Untersuchung erfreute ich mich wieder der dankenswerthen Unterstützung des Hrn. Dr. Laun.

167. A. Ladenburg: Ueber das Hopeïn.

(Eingegangen am 26. März.)

Das jüngst von Dr. W. Williamson aus dem wilden amerikanischen Hopfen isolirte Alkaloïd, das Hopeïn, welches der Entdecker in der Chemikerzeitung[1]) näher charakterisirt hat, wurde mir von der Firma E. Merck in Darmstadt, so wie sie es von der London Concentrated Produce Company erhalten hatte, mit der Bitte zur Verfügung gestellt, eine nähere Vergleichung dieses Alkaloïds mit dem Morphin auszuführen.

Schon Williamson hat auf die Aehnlichkeit seines Hopeïns mit dem Morphin hingewiesen, indem er erkannte, dass es die bekannten, charakteristischen Morphinreactionen zeige, andererseits aber hat er für dasselbe eine andere Zusammensetzung, der Formel $C_{18}H_{20}NO_4.H_2O$ entsprechend, und auch im sonstigen chemischen und physiologischen Verhalten Unterschiede derart gefunden, dass er dasselbe als von dem Morphin bestimmt verschieden ansieht.

Das mir zur Untersuchung übergebene Alkaloïd war nur undeutlich krystallinisch und wurde deshalb zunächst aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wodurch es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Das so gewonnene Präparat zeigte die bekannten Morphinreactionen 1) mit Schwefelsäure und Salpetersäure, 2) mit molybdänsaurem Ammoniak, 3) mit Eisenchlorid, 4) mit Jodsäure, genau wie Morphin, das ich stets zu einem Parallelversuch benutzte. Es verhielt sich aber auch gegen Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, bichrom-

[1]) Chem. Ztg. 1886, 10, 20, 38, 147.

saures Kali und Tannin genau wie Morphin, während gerade durch diese Reactionen Williamson glaubte, wesentliche Unterscheidungen gewonnen zu haben.

Durch Gerbsäure werden weder die neutralen Lösungen des Hopeïnchlorhydrats, noch die des Morphinchlorhydrats gefällt, während nach Williamson im ersteren Falle selbst bei starker Verdünnung eine Trübung entsteht. Durch Pikrinsäure werden Hopeïn- und Morphinlösungen krystallinisch gefällt, während nach Williamson die letzteren nicht gefällt werden sollen. Durch Quecksilberchlorid werden beide Alkaloïdsalzlösungen krystallinisch gefällt, und bichromsaures Kali erzeugt ebenso bei beiden Lösungen einen grünlichbraunen Niederschlag, während Williamson irrthümlich angiebt, dass beide Reagentien in Morphinlösungen keine Fällung hervorrufen.

Was nun die Zusammensetzung des Alkaloïds aus dem Hopfen betrifft, so wurde diese durchaus der Morphinformel entsprechend gefunden und stimmt gar nicht auf die von Williamson angegebene Formel $C_{18}H_{20}NO_4 . H_2O$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$	Berechnet für $C_{18}H_{20}NO_4 . H_2O$
C	67.19	67.33	65.06 pCt.
H	7.11	6.93	6.62 »
N	4.17	4.62	4.21 »

Um jeden Zweifel an der Identität des Hopeïns mit dem Morphin zu lösen, wurde schliesslich der Drehungswinkel des Hopeïnchlorhydrats für das polarisirte Licht beobachtet und hier bei einer Concentration $C = 2.924$ im Mittel beobachtet 6° 15′; daraus berechnet sich $(\alpha_D) = 97.3$, während die Formel von Hesse verlangt $(\alpha_D) = 97.33$.[1])

Was die antiseptische Wirkung des Hopeïns betrifft, auf welche kürzlich von Smith[2]) hingewiesen wurde, so ist eine solche auch für das Morphin von Buchheim schon constatirt worden, und ich stehe deshalb nicht an, das mir übergebene, als Hopeïn bezeichnete Präparat für identisch mit dem Morphin zu erklären.

Ich habe dann weiter auch Hopeïn untersucht, welches von Herrn Dr. Williamson selbst aus dem Hopfen isolirt wurde, und von welchem er mir 0.47 g zur Verfügung stellte.

Das Präparat, welches ein mikrokrystallinisches Pulver darstellte, ward zunächst aus heissem Amylalkohol umkrystallisirt. Dabei wurde

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 176, 190.
[2]) Chem. Ztg. Repert. 1886, 10, 34.

nur 0.1 g krystallinisches Product wiedergewonnen, während der Rest in der sehr geringen Menge Mutterlauge gelöst blieb und beim Eindampfen der letzteren als Oel erhalten wurde. Dieses Oel löste sich leicht selbst in Alkohol und bleibt beim Verdunsten krystallisirt zurück. Es stellt ein auch in kaltem Alkohol leicht lösliches, bestimmt von Morphin verschiedenes Alkaloïd dar.

Das schwer lösliche, aus Amylalkohol krystallisirte Alkaloïd wurde zur weiteren Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und dabei genau in den für Morphin charakteristischen Formen erhalten.

Herr Dr. Hussak hat dieselben einer näheren krystallographischen und optischen Untersuchung und Vergleichung mit Morphin unterzogen, wofür ich ihm hier noch bestens danke. Ich führe davon das Folgende an:

Die Krystalle gehören bei beiden Präparaten dem rhombischen System an. Beobachtet wurden die Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . P . \breve{P} \infty$ Zwischen gekreuzten Nicols zeigen alle Längsschnitte gerade Auslöschung und ziemlich starke Doppelbrechung. Die Auslöschungsrichtungen liegen im Querschnitt parallel und senkrecht zu dem Brachypinakoïd $\infty \breve{P} \infty$. Die Interferenzfarben sind sehr lebhaft. Die optische Axenebene liegt parallel mit oP und die erste Mittellinie steht senkrecht auf $\infty \breve{P} \infty$. Beide Präparate verhalten sich optisch und krystallographisch vollständig gleich.

Auch die Reactionen des aus Hopeïn gewonnenen schwer löslichen Alkaloïds stimmen genau mit den bekannten Morphinreactionen (s. oben).

Demnach muss ich das Hopeïn von W. Williamson als ein Gemenge von Morphin mit einer leichter löslichen Base ansehen, deren nähere Untersuchung ich selbstverständlich Herrn Williamson überlasse. Ich kann von derselben hier nur noch angeben, dass sie weder mit Eisenchlorid noch mit molybdänsaurem Natron und Schwefelsäure Färbungen liefert, dass sie im Ueberschuss von Natron nicht löslich ist und von wasserhaltigem Aether leicht aufgenommen wird, also von Morphin leicht zu trennen ist.

Bei diesen Versuchen wurde ich von stud. E. Merck unterstützt, wofür ich ihm hier bestens danke.

168. C. F. Roth und O. Lange: Ueber $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin und die zugehörige Dicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. März.)

Im verflossenen Jahre berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Ladenburg [1]) über ein aus Thierölbasen isolirtes Lutidin. Dieses Lutidin war das erste einheitliche Individuum, welches aus der Reihe der in den Thierölbasen vorkommenden Lutidine getrennt wurde. Durch Oxydation desselben wurde eine Pyridindicarbonsäure gewonnen, deren Verhalten bei höherer Temperatur den sicheren Schluss ziehen liess, dass ihre beiden Carboxylgruppen in $\alpha\alpha'$-Stellung zu einander stehen.

Epstein [2]) erhielt durch Condensation von Zimmtaldehyd, Acetessigester und Ammoniak ein Lutidin von ähnlichen Eigenschaften, wie sie das oben erwähnte Lutidin besitzt, welches sich jedoch von diesem letzteren dadurch unterscheiden sollte, dass es durch Oxydation Isocinchomeronsäure lieferte.

Hrn. Prof. Hantzsch wurden damals weitere Daten über die Eigenschaften des aus Thierölbasen isolirten Lutidins privatim mitgetheilt, diese sind aber von Epstein unberücksichtigt geblieben [3]).

Epstein erwähnt die Untersuchung von Ladenburg und Roth in seiner Arbeit kaum und stellt die Sache so dar, als ob die dort isolirten Körper, Base sowohl wie Säure überhaupt zu wenig charakterisirt seien, als dass sie einen Vergleich gestatteten.

Dem müssen wir ganz entschieden entgegen treten. Die folgende Untersuchung, welche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg ausgeführt wurde, zeigt vielmehr, dass die früher mitgetheilten Angaben und Eigenschaften des $\alpha\alpha'$-Lutidins und der $\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure durchaus correcte sind, und dass da, wo wesentliche Abweichungen zwischen jenen Angaben und den von Epstein gemachten herrschen, diese wenigstens im Wesentlichen durch Ungenauigkeiten von Seiten Epstein's veranlasst sind.

Zunächst muss hier nochmals constatirt werden, was übrigens Weidel und Hertzig [4]) durch ihre sehr ausführliche Untersuchung inzwischen dargelegt haben, dass die $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure und die Iso-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 51.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 231, 1.

[3]) Hantzsch giebt darüber in einer Anmerkung seiner Abhandlung (diese Berichte XIX, 290) nähere Aufklärung.

[4]) Monatshefte 6, 976.

cinchomeronsäure nicht identisch sind, ja man kann wohl sagen, dass sich diese beiden Säuren durch alle ihre Eigenschaften von einander unterscheiden [1]). Selbst da, wo eine Uebereinstimmung vorhanden zu sein schien, namentlich was den Schmelzpunkt der Säuren anbetrifft, rührt diese, wie im Folgenden gezeigt wird, von einer Ungenauigkeit in den Angaben Epstein's her.

Ferner sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass Ladenburg und Roth ihre $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure allerdings mit der von Dewar schon kurz erwähnten Säure identisch hielten, dass sie aber nirgends die Identität derselben mit der Ramsay'schen Säure behauptet haben.

Ueber die Natur der Letzteren mögen wir uns ähnlich, wie es Weidel und Hertzig gethan, aussprechen.

Wir gehen nun zur Darlegung unserer Experimentaluntersuchungen über, welche eine Wiederholung sowohl der Versuche von Epstein, als auch Ladenburg und Roth enthalten und welche die vollständige Identität der nach beiden Methoden erhaltenen Basen, sowie der aus ihnen gewonnenen Säuren unzweifelhaft nachweisen.

Aus dem zwischen 135 — 145° siedenden Gemenge von Thieröl-basen wurde das bei 142 — 143° siedende Lutidin von Ladenburg und Roth in der früher beschriebenen Weise isolirt. Desgleichen das synthetische Lutidin Epstein's nach der Methode dargestellt, welche derselbe vor Kurzem veröffentlicht hat [2]).

Beim Vergleiche der Eigenschaften beider Lutidine konnte die vollständige Identität derselben constatirt werden. Die Kenntniss derselben wollen wir im Nachfolgenden zum Theil erweitern, zum Theil rectificiren.

Das Lutidin von Ladenburg und Roth siedet glatt bei 142°, das Epstein's bei 142 — 143° (Epstein giebt den Siedepunkt 145 bis 146° an). Das specifische Gewicht des Ersteren ist = 0.9424 auf Wasser von 0° bezogen, das des Letzteren = 0.9420.

Die nächstfolgenden Beobachtungen sind nur an dem Lutidin aus Thieröl gefunden.

In chlorwasserstoffsaurer Lösung des Lutidins erzeugt Goldchlorid einen krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser leicht, in

---

[1]) Unter anderem sei darauf hingewiesen, dass Weidel seine Isocinchomeronsäure dadurch isolirt, dass er sie aus einem Gemenge von Pyridincarbonsäuren durch Auskochen desselben mit Wasser trennt, wobei die Isocinchomeronsäure ungelöst zurückbleibt. Sie ist in heissem Wasser nahezu unlöslich und erst auf Zusatz von Säure löst sie sich in demselben. Demgegenüber kann aber die $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure »als in Wasser leichtlösliche« bezeichnet werden.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 231, 1.

kaltem weniger leicht löslich ist. Aus heisser Lösung scheidet sich das Golddoppelsalz beim Erkalten derselben in hellgelben, matten, schön ausgebildeten, langen Nadeln aus. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheinen sie als Prismen mit basischer Endfläche, welche der Länge nach abwechselnd heller und dunkler gefärbt sind. In saurer Lösung zersetzt sich das Golddoppelsalz nicht leicht. Beim Umkrystallisiren schmilzt es zum Theil unter Wasser, sobald dasselbe die Siedetemperatur erreicht hat, zu einem dunkelgelben Oel; Säurezusatz erleichtert die Lösung dieses Oels bedeutend. Das Golddoppelsalz kann bei 80° getrocknet werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Es schmilzt nicht glatt; bei 121° erweicht es und ist dann bei 124.5° zu einer klaren, dunkelgelben Flüssigkeit geschmolzen[1]).

Die Goldbestimmung ergab aus 0.2542 g Substanz 0.1119 g Au; das entspricht:

	Gefunden	Für die Formel $C_7H_9NHClAuCl_3$ berechnet
Au	44.02	44.01 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer chlorwasserstoffsauren Lutidinlösung erst nach einiger Zeit in stark lichtbrechenden, orangeroth gefärbten, kleinen Krystallen aus. Wird die Lösung des Platindoppelsalzes stark eingedampft, so scheidet sich dasselbe in andrer Form, in matteren, weniger scharf begrenzten Krystallen ab. Es ist in kaltem Wasser nicht schwer, in heissem noch leichter löslich, namentlich in stark chlorwasserstoffsaurer Lösung. Es enthält kein Krystallwasser; Schmp. 208°.

Die Platinbestimmung ergiebt aus 0.0864 g Substanz 0.0269 g Pt. Dieses entspricht:

	Gefunden	Für die Formel $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$ berechnet
Pt	31.13	31.20 pCt.

Einige besonders schön ausgebildete Krystalle, die wir aus verdünnter Lösung gezogen hatten, wurden Hrn. Prof. Groth in München zur gefälligen Untersuchung übermittelt. Dieselbe ist durch Hrn. Prof. Groth's Veranlassung von Hrn. Dr. Kalkowsky ausgeführt. Beiden Herren statten wir an dieser Stelle unsern besten Dank für ihre Bemühungen ab.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8921 : 1 : 0.6601.$$

$$\beta = 81^{\circ}\,54\frac{1}{2}'.$$

Combination (s. Fig. S. 789): $a = (100)\infty P\infty$, $m = (110)\infty P$, $b = (010)\infty P\infty$, $c = (001)0P$, $d = (\bar{1}01)P\infty$, $x = (121) - 2P2$, $y = (\bar{1}21)2P2$.

---

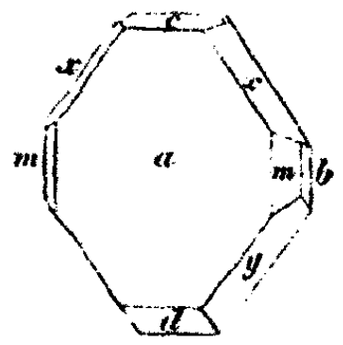
[1]) Epstein giebt den Schmelzpunkt zu 122°–123° an.

Fundamentalwinkel.

$x : y = 48^0\ 19'$

$a : x = 61^0\ 45^1/_2'$

$y : d = 48^0\ 28'$.



Hr. Prof. Groth hatte ferner die Güte, diese Messungen mit anderen, von ihm über Platindoppelsalze der Pyridinreihe gemachten, zu vergleichen. Er findet hierbei die krystallographische Identität unseres Platindoppelsalzes mit dem Platindoppelsalze des von Bayer aus Acroleïn hergestellten synthetischen Picolins. Wir lassen die uns zur Verfügung gestellten Daten folgen.

Das Platindoppelsalz des synthetischen Picolins zeigt die Combination: m = (110) ∞ P. b = (010) ∞ $\bar{P}$ ∞. c = (001) o P. o = ($\bar{1}$11) P.

Berechnet:	Beobachtet: am Lutidinplatinsalz	Beobachtet: am Platinsalz des synthet. Picolins
$m : b = 48^0\ 33'$	$48^0\ 32'$	$48^0\ 20'$
$m : o = 48^0\ 27'$	—	$48^0\ 12'$.

Die Isomorphie der Platinsalze ist sehr merkwürdig. Wir werden uns deshalb auch nicht mit jener früheren Darstellung messbarer Krystalle, deren Messung wir soeben mitgetheilt, begnügen. Schon sind wir dabei, da uns grössere Mengen *αα'*-Lutidins zu Gebote stehen, von Neuem messbare Krystalle zu züchten, deren Messung wir später veranlassen werden. Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, dass das Platinsalz des synthetischen Picolins Bayer's ein Molekül Krystallwasser, das des *αα'*-Lutidins kein Krystallwasser enthält.

Das Pikrat fällt aus einer schwach chlorwasserstoffsauren Lösung des Lutidins als gelbgefärbter, zarter, glänzender Krystallbrei aus. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint er als ein Conglomerat zarter Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser beim Erkalten in derberer Beschaffenheit ausfallen. Sie besitzen dieselbe Structur wie vorher, sind mikrokrystallin, hängen aber durchgehends zu mehreren vereint schuppenförmig aneinander. Das Pikrat schmilzt bei 159°. Es ist in kaltem Wasser in der Form, in welcher es auf Zusatz von Pikrinsäure zu chlorwasserstoffsaurer Lutidinlösung ausfällt, mässig schwer löslich. Nach dem Umkrystallisiren löst es sich in kaltem, sowohl wie heissem Wasser schwerer.

Die Eigenschaften der Salze des synthetischen Lutidins Epstein's stimmen mit den obigen Angaben genau überein. Der Schmelzpunkt

des Platinsalzes wurde ebenfalls zu 208° gefunden, während Epstein 215—216° angiebt; das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 186° gleich dem des Lutidins von Ladenburg und Roth; das Pikrat schmilzt, wie auch Epstein angiebt, bei 161°.

Beiläufig mag erwähnt werden, dass bei der Darstellung der Rohbase nach der Epstein'schen Methode auch ein fester Kohlenwasserstoff bemerkt wurde, der sich beim Abdestilliren des Benzols im Kühlrohr festsetzte. Derselbe wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz dann glatt bei 70.5° und wurde durch seine Eigenschaften unzweifelhaft als Diphenyl erkannt.

Durch Vorstehendes glauben wir, die Identität der bezüglichen Lutidine bereits genügend bewiesen zu haben; ein weiterer Beweis dafür wurde durch die Oxydation erbracht.

Oxydation.

Die Oxydation beider Lutidine mittelst Kaliumpermanganat verlief in glatter und durchaus analoger Weise. Aus der vom Mangannieder-schlage abfiltrirten Lösung wurde die Säure in Form ihres Silbersalzes abgeschieden, während Epstein das Bleisalz verwendet. Das Silbersalz scheint uns zweckmässiger zu sein: es wird sehr leicht durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Bleisalz hingegen erst nach mehrtägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Ausserdem ist das Bleisalz im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Das Filtrat vom Schwefelsilber wird auf dem Wasserbade nur mässig eingeengt. Nach 24stündigem Stehen hatte die Säure sich in sehr langen, äusserst zarten, silberweiss glänzenden, eng ineinander verfilzten Nadeln ausgeschieden, die einen grossen Theil des Volumens der Mutterlauge anfüllen. Trotzdem das Volumen der Säurelösung nahezu 500 g. betrug das Gewicht der ausgeschiedenen Säure nur 0.6 g. Wird die Mutterlauge stark eingedampft, so scheidet sich die Säure in einer zweiten Modification, in glänzenden, harten, blättrigen Prismen[1]). aus. Die erste Modification ist in heissem sowohl, wie kaltem Wasser leichter löslich als die zweite.

Um diese für die $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure characteristische Erscheinung noch weiter zu beleuchten, versuchten wir die prismatische in die haarförmige und umgekehrt die haarförmige in die prismatische Modification umzuwandeln. Das gelang leicht, sowohl mit der Dicarbonsäure des Lutidins Epstein's, als auch mit der von Ladenburg und Roth.

---

[1]) Eine Beobachtung, welche Ladenburg und Roth in ihrer Abhandlung (diese Berichte XVIII, 52) aussprechen, und welche Hantzsch später (diese Berichte XIX, 291) als sehr characteristisch für die $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure hervorhebt.

Wurden die haarförmigen Krystalle in wenig heissem Wasser gelöst, so schieden sie sich nach kurzer Zeit aus der erkalteten Lösung in Prismen aus; wurde die prismatische Modification in verhältnissmässig grosser Menge Wasser gelöst, so war die ganze Mutterlauge nach längerem Stehen von den vorbeschriebenen prachtvollen, haarförmigen Nadeln erfüllt.

Die Säuren schmolzen, gleichgültig aus welchem Lutidin sie gewonnen oder welcher der beiden Krystallmodificationen sie angehörten, bei 226°, während Epstein in seiner Arbeit für die von ihm isolirte Säure den Schmelzpunkt zu 236° angiebt.

Sämmtliche Reactionen, die Epstein für seine Säure angiebt, zeigten auch die Unsrigen; unter anderen erhielten wir auch das characteristische helle mikrokrystalline, und das dunkle sich in schönen Krystallen ausscheidende dunkelblaue Kupfersalz.

Wir müssen hier Weidel und Hertzig gegenüber, welche die $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure in ihrer jüngst erschienenen Abhandlung stets als die Säure von Hantzsch und Epstein bezeichnen, constatiren, dass Ladenburg und Roth diese Säure früher als jene in reinem Zustande dargestellt und ihre Constitution richtig erkannt haben. Weiter müssen wir darauf aufmerksam machen, dass die Zusammenstellung der Dicarbonsäuren, wie sie Weidel und Hertzig am Schlusse ihrer Arbeit geben, nichts anderes als eine Wiederholung dessen ist, was Ladenburg schon ein Jahr früher ausgesprochen hat[1]).

Dasselbe gilt von der von Hantzsch gegebenen Zusammenstellung, welcher freilich durch die Entdeckung der $\beta\beta'$-Dicarbonsäure die noch fehlende Lücke ausfüllte und dadurch die damals noch bestehenden Zweifel bezüglich der Constitution der Isocinchomeronsäure beseitigen konnte.

Wie schon oben erklärt, stimmen wir mit Weidel und Hertzig überein und halten die Säure Ramsay's nicht für ein chemisches Individuum. Da die Dicarbonsäuren von Böttinger und ebenso die Lutidinsäure von Weidel als α-γ-Pyridincarbonsäuren erkannt sind (Ladenburg und Roth[2]), so bleibt nur noch die Beronsäure unterzubringen übrig. Der Eine von uns (Roth) behält sich vor, den Nachweis zu führen, dass diese Säure mit einer der bekannten identisch ist.

Kiel. März 1886.

[1]) Diese Berichte XVIII, 918.
[2]) Diese Berichte XVIII, 916.

169. O. Fischer und E. v. Gerichten: Zur Kenntniss des Morphins.

(Eingegangen am 26. März.)

Zu stickstofffreien Spaltungsproducten des Morphins resp. Codeïns war man mit Zuhülfenahme der Methode gelangt, welche A. W. Hofmann zuerst zur Abspaltung von Stickstoff aus einem Pflanzenalkaloide (Piperidin) in Anwendung brachte, und welche auf der von demselben Forscher entdeckten Zerlegbarkeit der Ammoniumbasen durch Wärme beruht.

Nun hat O. Hesse[1]) in seinen sorgfältigen Arbeiten über Morphinabkömmlinge dargethan, dass sich schon durch blosses Erhitzen des Acetylmethylmorphimethins auf 120° ein stickstofffreier Körper abscheidet, den er zunächst für identisch hält mit dem bei der Zersetzung des Methylmorphäthinmethylhydroxyds früher beobachteten Spaltungsproduct $C_{14}H_7O.OCH_3$.

Anknüpfend an diese Beobachtung O. Hesse's haben wir das Verhalten des Morphimethins und des Methylmorphimethins beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid untersucht und sind dabei zu neuen stickstofffreien Spaltungskörpern des Morphins und zu einer neuen, einfachen Methode, dieselben zu erhalten, gelangt.

Leider ist das bis jetzt uns vorliegende experimentelle Material zu unzureichend, um damit eine sichere Deutung der Spaltungsvorgänge versuchen zu können. Wir sehen darum von jeder allgemeineren Erörterung zunächst ab, uns dieselbe bis zur Vollendung unserer gemeinschaftlichen Studien über das Morphin vorbehaltend. In Folgendem geben wir die Beschreibung der Darstellungsmethode und der Eigenschaften der neuen Spaltungskörper.

Morphinspaltungsproduct, $C_{14}H_{10}O_2$.

Zu dieser Substanz gelangt man, vom Morphinjodmethylat ausgehend, in folgender Weise: Etwa 20 g dieses Jodmethylats wurden mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, bis es sich klar gelöst hatte; dabei entsteht eine Diacetylverbindung des Jodmethylats. Dieselbe scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen, gelblichen Krystallen ab. Versetzt man nun die heisse Lösung der letzteren in Essigsäureanhydrid mit der berechneten Menge fein zerriebenen Silberacetats (ca. 7.5 g), so scheidet sich nach kurzem Kochen reichlich Jodsilber aus. Nach 4—5stündigem Kochen wird vom Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat einige Stunden weiter in Röhren auf 180°

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 223.

erhitzt. Nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Essigsäureanhydrids giesst man den Rückstand in kaltes Wasser und erhält auf diese Weise einen dunkel gefärbten, flockigen Niederschlag, welcher eine neue stickstofffreie Substanz enthält. Dieselbe wird der Masse mit warmem Aether entzogen. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt ein schön krystallisirter, farbloser Körper in Form von prächtigen, weissen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 159° zeigten.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$
C	73.06	73.46 pCt.
H	4.88	4.76 »

Der Körper ist unlöslich in Wasser, in Säuren und in Alkalien. Er sublimirt unzersetzt. Gegen Oxydationsmittel ist er ziemlich beständig. Mit Chromsäure in Eisessig gekocht liefert er ein Oxydationsproduct, welches sich auf Zusatz von Wasser in gelben, flockigen Massen abscheidet und die Laubenheimer'sche Phenanthrenchinonreaction in schöner Weise zeigt.

Aus diesem Körper lassen sich durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak zwei Acetylgruppen abspalten, und man gelangt zu einem Körper $C_{14}H_{10}O_2$ von der Zusammensetzung und den allgemeinen Eigenschaften eines Dioxyphenanthrens. Zur Ueberführung der Diacetylverbindung in diese Substanz wurde sie mit alkoholischem Ammoniak im Rohr unter Druck einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Concentriren der alkoholischen, violett gefärbten Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Neben wenig Harz scheidet sich der Körper $C_{14}H_{10}O_2$ in langen, grau gefärbten Nadeln ab, die sich in Alkalien leicht lösen und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt werden. Er zeigt die Eigenschaft vieler aromatischer Phenole, zersetzlicher Natur zu sein, in hervorragendem Maasse. Die alkalische Lösung färbt sich rasch grün, dann roth. Man krystallisirt die Verbindung in Folge dessen zweckmässig aus luftfreiem Wasser um in einer Kohlensäureatmosphäre. Man erhält so beinahe farblose Krystalle, die bei 143° schmelzen. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Fehling'sche Lösung, salpetersaures Silber, wird der Körper ungemein leicht oxydirt. Wird die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, so färbt sie sich roth. Dieses Verhalten erinnert an die analoge Reaction des Morphins. Die Analyse gab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2$
C	79.39	80.00 pCt.
H	4.94	4.76 »

Der Körper besitzt die Zusammensetzung eines Dioxyphenanthrens, ohne jedoch mit dem bisher bekannten Phenanthrenhydrochinon von

Gräbe identisch zu sein. Im Uebrigen zeigen beide Verbindungen ein ziemlich ähnliches Verhalten.

Die Ausbeute an diesen Spaltungsproducten aus Morphin ist keine gute. Aus 40 g Jodmethylat wurden nicht mehr als etwa 4 g des Körpers $C_{18}H_{14}O_4$ erhalten. Bei weitem die Hauptmenge des Morphins wird in basische Verbindungen übergeführt, die wir noch nicht näher untersucht haben.

Das bei der Reaction entstehende, nach Heringslake riechende Amin wurde noch nicht in der nöthigen Menge gewonnen, um es durch Analyse u. s. w. bestimmen zu können.

Spaltungskörper des Codeïns, $C_{17}H_{14}O_3$.

Wird Codeïnjodmethylat genau in der oben für das entsprechende Morphinderivat angegebenen Weise behandelt, so erhält man ebenfalls eine stickstofffreie Substanz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_3$, welche aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt, die bei 131° schmelzen. Die Substanz löst sich weder in verdünnten Säuren noch in Alkalien und auch nur sehr wenig in Wasser.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{14}O_3$
C	76.3	76.7 pCt.
H	5.4	5.26 »

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit intensiv gelber Farbe, die beim Erwärmen in grün mit blauer Fluorescenz übergeht. Er sublimirt unzersetzt, so dass es uns möglich war, auch durch Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer im Bleibad obige Formel zu controliren.

Dieselbe Substanz erhält man auch durch Kochen des Methylmorphimethins und des Methylmorphiäthins mit Essigsäureanhydrid. O. Hesse[1]) hat dieselbe offenbar unter Händen gehabt, als er Acetylmethylmorphimethin auf 120° erhitzte.

Auch dieser Spaltungskörper aus Codeïn ist ein Acetylderivat. Er liefert beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak ein Phenol, welches in schönen, weissen Nadeln krystallisirt und aller Wahrscheinlichkeit nach der Monomethyläther des oben beschriebenen Körpers $C_{14}H_{10}O_2$ ist.

Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass die Arbeit fortgesetzt wird. Hrn. Dr. S. Hegel sagen wir für seine werthvolle Hülfe bei derselben freundlichen Dank.

Erlangen und Höchst a./M.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 223.

170. A. Siwoloboff: Ueber die Siedepunktbestimmung kleiner Mengen Flüssigkeiten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der höheren Gewerbeschule zu Lodz.]

(Eingegangen am 23. März.)

Es ist oft nöthig, den Siedepunkt sehr kleiner Mengen von Flüssigkeiten zu bestimmen. Die bisher zu diesem Zwecke im Gebrauche gewesenen Verfahren führen nicht immer zu den gewünschten Resultaten.

Folgendes Verfahren erlaubt den Siedepunkt eines Tropfens irgend einer reinen Flüssigkeit fast mit derselben Genauigkeit zu bestimmen, welche man sonst nur bei einem grossen Quantum derselben erreichen kann.

Man führt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Glasröhre ein, deren Ende ausgezogen und zugeschmolzen wurde, wie man es auf der dargestellten Zeichnung sehen kann. Darauf führt man in diese Glasröhre ein Capillarröhrchen ein, welches nahe am Ende so verschmolzen ist, dass, wenn man dieses Capillarröhrchen in die in der Glasröhre (*A*) befindliche zu untersuchende Flüssigkeit eintaucht, man in diese Flüssigkeit ein sehr kleines Bläschen Luft bringt. Dieses Capillarröhrchen wird so zubereitet: man schmilzt zuerst das Röhrchen in der Mitte zu, und bricht es dann vor der zugeschmolzenen Stelle ab. Die zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man sammt Capillarröhrchen an ein Thermometer und verfährt dann so, wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes, d. h. man führt das Thermometer nebst der Glasröhre in ein Glas mit Glycerin oder irgend einer anderen Flüssigkeit ein und erwärmt sie unter stetem Umrühren.



Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Capillarröhrchen einzelne Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen ganzen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, wo das Thermometer genau den Siedepunkt

der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung muss man einige Male wiederholen und dann das Mittel nehmen.

Das Capillarröhrchen wird deshalb angewendet, um die Ueberwärmung der Flüssigkeit zu verhindern und dieselbe in ruhigem, regelmässigem Sieden zu erhalten.

Im Fall man dies Verfahren mit demselben Apparate wiederholen will, muss man vorher die Flüssigkeit aus dem zugeschmolzenen Ende des Capillarröhrchens durch Erwärmung entfernen.

Lodz, 21. März 1886.

171. Eug. Lellmann und A. Remy: Zur Kenntniss des Naphtalins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. März.)

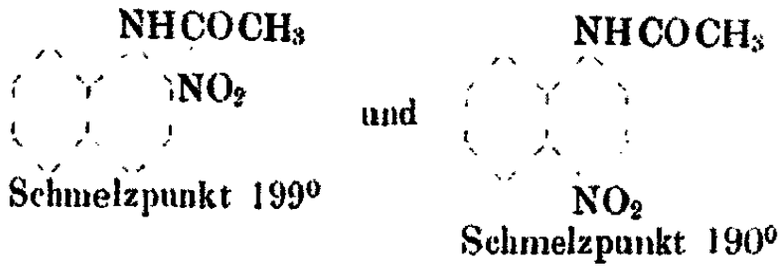
Die Erforschung der Vorgänge, welche sich bei der Nitrirung des α-Acetnaphtalids abspielen, ist trotz mehrfacher Versuche bis jetzt noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Andreoni und Biedermann [1]) haben zuerst diese Reaction ausgeführt und ein Nitroacetnaphtalid vom Schmelzpunkt 171° gefunden, welches durch Kochen mit viel überschüssigem Alkali in ein Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° übergeführt wurde. Die bald darauf publicirten Beobachtungen Liebermann's [2]) waren insofern vollständiger, als dieser Forscher neben der bei 171° schmelzenden Verbindung noch ein zweites Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 190°) entdeckte, welches ebenfalls in das Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° verwandelt werden konnte. Ferner erhielt Liebermann aus der bei 171° schmelzenden Substanz durch Zerlegung mit Alkali ein Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 191°, welches als ein Paraderivat erkannt und ebenfalls in das erwähnte Nitronaphtol übergeführt wurde; daneben sollte ein zweites Nitronaphtylamin vom angenäherten Schmelzpunkt 158° auftreten, das mit Alkalien unter Ammoniakentbindung ein bei 128° schmelzendes Nitronaphtol ergab. Beide Nitronaphtole wurden auch direct durch Kochen der bei 171° schmelzenden Ver-

[1]) Diese Berichte VI, 342.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 183, 225.

bindung mit Alkali gewonnen. Der Eine[1]) von uns hat sodann kurz über einige von Hrn. W. Schweitzer ausgeführte, aber nicht abgeschlossene Versuche berichtet, welche ergeben hatten, dass Paranitronaphtylamin (Schmelzpunkt 191°) durch Acetylirung in das zweite von Liebermann entdeckte Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 190°) übergeführt werden konnte, und dass also in dieser Verbindung das reine Paranitroacetnaphtalid vorlag. Diese Beobachtung haben wir bei der Wiederholung der früheren Versuche bestätigt gefunden, und auch Kleemann[2]) ist neuerdings zu denselben Resultaten gelangt. Heute sind wir in der Lage, über die Natur der bei 171° schmelzenden Nitroverbindung abschliessend berichten zu können und haben zu bemerken, dass das bei 158° schmelzende Nitronaphtylamin Liebermann's nicht existirt, dass aber auch die früher gemachten Angaben zum Theil der Erweiterung und Berichtigung bedürfen.

Durch unsere Versuche ist festgestellt, dass bei der Nitrirung von α-Acetnaphtalid ausschliesslich zwei Nitroacetnaphtalide der Constitution:



Schmelzpunkt 199° Schmelzpunkt 190°

entstehen, und zwar das zweite in grösserer Quantität. Die ganze Menge der Orthoverbindung (Schmelzpunkt 199°) krystallisirt nun im molekularen Verhältnisse mit dem Paraderivat zusammen und bildet so die Krystalle vom Schmelzpunkt 171°, welche auf keinerlei Weise durch Umkrystallisiren direct in ihre Componenten getrennt werden können. Wie sich aus dem nachstehenden Detail unserer Beobachtungen ergiebt, ist diese Trennung in die beiden isomeren Reihen indessen auf chemischem Wege zu erreichen, und ebenso gelingt die Synthese der bei 171° schmelzenden Verbindung durch Vereinigung der Lösungen der bei 199° und 190° schmelzenden Nitroacetnaphtalide.

Behufs Nitrirung des α-Acetnaphtalids löst man 100 g desselben in 600 g Eisessig und fügt zu dieser gekühlten Lösung ein Gemisch von 45 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.54) und 40 g Eisessig unter stetem Umschütteln tropfenweise hinzu. Nach zweitägigem Stehen dieser Flüssigkeit scheidet sich eine dunkel gefärbte Krystallkruste der bei 171° schmelzenden Verbindung ab, auf welcher in der Regel zu Büscheln vereinigte Nadeln des Paranitroacetnaphtalids aufge-

[1]) Lellmann, diese Berichte XVII, 109.
[2]) Diese Berichte XIX, 338.

wachsen sind. Man trennt so gut als möglich auf mechanischem Wege und reinigt beide Producte durch Krystallisation aus Alkohol. Um die bei 171° schmelzende Substanz zu zerlegen, lösten wir dieselbe in heissem Alkohol, gaben zu der Lösung die genau berechnete Menge in Wasser gelösten Kaliumhydrats hinzu und erwärmten noch kurze Zeit im Wasserbade.

Nach Verlauf eines Tages schied sich fast die ganze Quantität des entstandenen Paranitronaphtylamins vom Schmelzpunkt 191° ab und in der abfiltrirten Flüssigkeit schossen nach einigen Tagen reichliche Mengen feiner gelber Nadeln an, die von etwa beigemengtem Paranitronaphtylamin leicht durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig gereinigt werden konnten. Diese Verbindung stellt das

Orthonitro-α-acetnaphtalid [1]) $C_{10}H_6\begin{cases}NHCOCH_3\\NO_2\end{cases}$

dar; dasselbe schmilzt bei 199° und bildet gelbe Nadeln, welche mässig schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich sind. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_6\begin{cases}NHCOCH_3\\NO_2\end{cases}$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{12}	62.57	63.07	—	—	pCt.
H_{10}	4.35	4.55	—	—	»
N_2	12.20	—	11.97	12.42	»
O_3	20.85	—	—	—	»

Durch die angegebene Behandlungsweise des bei 171° schmelzenden Körpers wird also nur die in diesem mit enthaltene Paranitroacetverbindung verseift, während das Orthoderivat unverändert bleibt.

Liebermann hat diese Substanz ebenfalls unter Händen gehabt und auch richtig analysirt, jedoch ihre wahre Natur nicht erkannt, obwohl ihm die Ueberführung in Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 128° durch Kochen mit Natronlauge gelang. Dieser Chemiker hat in der Absicht, β-Nitronaphtalin zu gewinnen, offenbar ein Gemenge von Paranitronaphtylamin und Orthonitroacetnaphtalid, welches ungefähr bei 158° schmelzen sollte und als ein isomeres Nitronaphtylamin angesehen wurde, diazotirt. Dieser Zweck konnte natürlich nicht erreicht werden, allein die gegen salpetrige Säure äusserst beständige Orthonitroacetverbindung war auf diese Weise vom beigemengten Paranitronaphtylamin befreit und gereinigt worden.

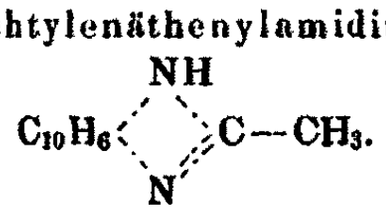
Die Ausbeute, welche wir an Paranitronaphtylamin und Orthonitroacetnaphtalid erhielten, deutete annähernd darauf hin, dass in der

---

[1]) Vergl. die folgende Fussnote.

bei 171° schmelzenden Verbindung beide Isomeren in gleichen Quantitäten vorhanden sein mussten. Um diese Annahme genauer zu prüfen, und um den letzten Schlussstein zu dem Beweise, dass die Krystalle vom Schmelzpunkt 171° wirklich nur aus gleichen Molekülen Ortho- und Paranitroacetnaphtalid bestehen, hinzuzufügen, haben wir versucht, durch Vereinigung der eisessigsauren Lösungen im berechneten Verhältnisse beider Isomeren die Synthese des erwähnten Körpers auszuführen. Dieselbe gelang ohne jede Schwierigkeit, denn nach längerem Stehen schieden sich aus der Lösung Krystalle vom Schmelzpunkt 171° aus, die nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol auch die charakteristische Krystallform der durch Nitrirung des *α*-Acetnaphtalids entstehenden, bei 171° schmelzenden Substanz, zeigten. Hiermit dürfte der letzte Zweifel über die bis jetzt noch nicht richtig erkannte Natur dieses Körpers gehoben sein.

Naphtylenäthenylamidin[1]),

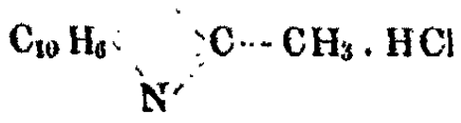


Um die Constitution der eben erwähnten Verbindung zu ermitteln, unterwarfen wir dieselbe der Amidirung. Lag, wie *a priori* nicht unwahrscheinlich war, ein Orthoderivat vor, so musste nach Reduction der Nitrogruppe Wasserabspaltung und Condensation zu einem Amidinderivat erfolgen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Die Amidirung geschah durch Eingiessen einer alkoholischen Lösung des Nitroacetnaphtalids in ein erwärmtes Reductionsgemisch von Zinn und Salzsäure und war nach mehrstündigem Kochen beendigt; das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abgesaugt, mit Salzsäure nachgewaschen, in heissem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff

---

[1]) Es muss darauf hingewiesen werden, dass diese Base und die jetzt als Orthonitroacetnaphtalid (Schmp. 199°) erkannte Substanz in der früheren vorläufigen Mittheilung als Naphtylendiamin resp. als *β*-Nitronaphtylamin bezeichnet wurden. Dieser Irrthum war verursacht durch die von Hrn. Schweitzer ausgeführten Analysen, welche nach seinen mir gemachten Angaben für die früher angenommenen Formeln gut stimmten. Zur Aufklärung des Sachverhaltes fühle ich mich verpflichtet, die damals gefundenen und in der Dissertation des Hrn. Schweitzer (Freiburg 1884) niedergelegten Zahlen hier mitzutheilen: Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung der bei 199° schmelzenden Verbindung ergab Hrn. Schweitzer 64.07 pCt. Kohlenstoff und 4.37 pCt. Wasserstoff, während die Formel des Nitronaphtylamins 63.79 resp. 4.26 pCt. verlangt. Die Chlorbestimmung der salzsauren Base lieferte 30.50 pCt. Chlor, im Naphtylendiaminchlorhydrat, $C_{10}H_6(NH_2.HCl)_2$, sind enthalten 30.65 pCt. Ferner wurden gefunden im Platindoppelsalz I. 24.14, II. 25.04 pCt.

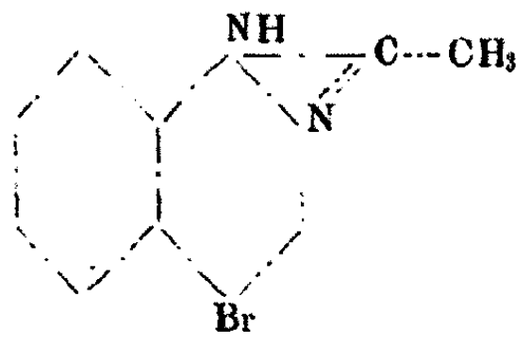
zerlegt. Aus dem mit Salzsäure versetzten Filtrate von Schwefelzinn schied sich beim Erkalten das salzsaure Amidin in farblosen, verfilzten Nädelchen ab, denen, wie sich aus den nachstehenden Analysen der gut getrockneten Substanz ergiebt, die Formel



zukommt.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{12}	65.88	—	—	pCt.
H_{11}	5.04	—	—	»
N_2	12.85	—	12.71	»
Cl	16.22	16.33	—	»

Das Salz löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, schwer in verdünnter Salzsäure. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates scheidet Ammoniumcarbonat die freie Base als eine weiche, aber bald erstarrende, weisse Masse ab, welche in keine krystallisirbare Form übergeführt werden kann und auch keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt. Durch diese Eigenschaften identificirt sich dieselbe hinlänglich mit der Base, welche Prager[1]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Verbindung



erhielt.

Da die Reinigung dieser Verbindung in Folge ihrer physikalischen Eigenschaften auf Schwierigkeiten stiess, so ergab uns die Kohlenstoff-

---

Platin, während sich für die (allerdings nicht sehr wahrscheinliche) Formel $[C_{10}H_6(NH_2 . HCl)_2]_2PtCl_4$ 24.38 pCt. Platin berechnen. Das Sulfat ergab 36.50 pCt. Schwefelsäure, während Hr. Schweitzer für die Formel $C_{10}H_6(NH_2)_2 . H_2SO_4$ irrthümlich 36.71 pCt. berechnet hatte; in Wirklichkeit enthält ein Salz dieser Formel 38.27 pCt. Schwefelsäure. Im Pikrat fand er schliesslich 18.51 pCt. Stickstoff, so dass auch für dieses die Formel des pikrinsauren Naphtylendiamins, $C_{10}H_6[NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$, welches 18.22 pCt. Stickstoff enthält, angenommen werden musste. Dass Hr. Schweitzer wirklich dieselben Substanzen analysirt hat, welche sich oben beschrieben finden und ganz anders zusammengesetzt sind, konnte durch directen Vergleich seiner Präparate mit den unsrigen constatirt werden. L.

[1]) Diese Berichte XVIII. 2161.

Wasserstoff-Bestimmung keine scharf stimmenden Zahlen. In derselben Lage befand sich auch Hr. Prager, welcher 12.54 pCt. Stickstoff fand, während die Formel $C_{12}H_{10}N_2$ 15.42 pCt. verlangt, nur ist diesem Chemiker die Unreinheit der analysirten Substanz verborgen geblieben, da er in Folge eines Rechenfehlers der Basis einen Stickstoffgehalt von 12.84 pCt. zuschreibt.

Zur näheren Charakterisirung der Verbindung haben wir folgende Salze dargestellt:

Salzsaures Naphtylenäthenylamidin-Platinchlorid,
$(C_{12}H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$,

scheidet sich als hellgelber, krystallinischer Niederschlag beim Versetzen einer Lösung der salzsauren Base mit wenig überschüssigem Platinchlorid aus.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.17	25.19 pCt.

Schwefelsaures Naphtylenäthenylamidin,
$C_{12}H_{10}N_2 . H_2SO_4$,

bildet sich als flockiger Niederschlag, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit wenig starker Schwefelsäure versetzt; das Sulfat schmilzt bei 269°.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	35.00	35.49 pCt.

Vereinigt man die alkoholische Lösung der Base mit einer solchen von überschüssiger Pikrinsäure, so scheidet sich das Pikrat,

$C_{12}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$,

sogleich in goldgelben, kleinen Nadeln oder Blättchen, die bei 242° schmelzen, aus.

	Berechnet	Gefunden
C_{18}	52.52	52.33 pCt.
H_{13}	3.17	3.63 »

Orthonitro-α-naphtylamin. $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}$.

Nachdem die Constitution des bei 199° schmelzenden Nitroacetnaphtalids festgestellt war, waren wir der Lösung des von vornherein ins Auge gefassten Problems der Auffindung von β-Nitronaphtalin einen bedeutenden Schritt näher gerückt: denn diese Substanz musste sich nun durch Verseifen der Acetylverbindung und Diazotirung des gebildeten Nitronaphtylamins gewinnen lassen.

Dass die Acetylgruppe nicht leicht zu eliminiren war, ergab sich schon aus der Bildungsweise des Orthonitroacetnaphtalids. Einige Versuche unter Anwendung der genau berechneten Menge Kaliumhydrats in alkoholischer Lösung ergaben, dass die Verseifung zum Theil durch längeres Kochen bewirkt werden kann, dass aber neben einem nicht unbedeutenden Theile unangegriffener Acetverbindung merkliche Mengen Nitronaphtols gebildet werden. Bessere Resultate erzielten wir, als die Acetverbindung mit der theoretischen Menge alkoholischer Kalilauge 6 Stunden auf 110° im Rohr erhitzt wurde; das Nitronaphtylamin wurde durch Wasser gefällt und durch Krystallisation aus Alkohol von geringen Mengen unzersetzter Acetverbindung leicht gereinigt; die alkalischen Laugen hielten das Kaliumsalz des Nitronaphtols in Lösung. Dieses Orthonitronaphtylamin ist schon früher vom Einen [1]) von uns unter dem Namen γ-Nitronaphtylamin beschrieben und seine Krystallform mitgetheilt worden. Damals hatte man die Substanz neben ihrer Acetverbindung durch energischeres Behandeln der bei 171° schmelzenden Krystalle mit Alkali direct gewonnen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.

	Berechnet	Gefunden
N	14.93	14.91 pCt.

Durch Kochen mit überschüssigem Kaliumhydrat erhielten wir das in purpurrothen Nadeln krystallisirende Kaliumsalz des Nitronaphtols, welches ein Molekül Krystallwasser bindet:

	Berechnet für $C_{10}H_6 . NO_2OK + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.35	7.56 pCt.

Das aus diesem Salze gewonnene Nitronaphtol zeigte den erwarteten Schmelzpunkt 128°.

Die Acetylirung des erwähnten Orthonitronaphtylamins geht beim Kochen mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig nur zum Theil vor sich, indessen konnte ohne Schwierigkeiten durch Krystallisation aus Alkohol das bei 199° schmelzende Orthonitro-α-acetnaphtalid isolirt werden, und muss somit die frühere Angabe, dass ein Nitroacetnaphtalid vom Schmelzpunkt 194° entstehe, berichtigt werden; ebenso ist das angeblich bei 116° schmelzende Nitronaphtol als ein noch nicht ganz reines Orthonitro-α-naphtol vom Schmelzpunkt 128° anzusehen. Die Acetylirung verlief übrigens beim Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohre auf 140° quantitativ.

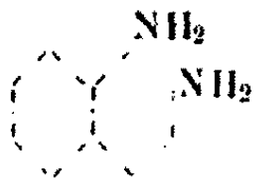
[1]) Lellmann, diese Berichte XVII, 109.

β-Nitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_3$.

Ueber diese Substanz haben wir kürzlich[1]) berichtet.

Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$.

Das Orthonitro-α-naphtylamin geht bei der Amidirung in ein Naphtylendiamin der Constitution:



über.

Kocht man das Nitroamidoderivat anhaltend mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür, so geht es allmählich unter Verschwinden der rothen Farbe, ohne sich zu lösen, in das salzsaure Salz der erwähnten Diamidobasis über. Letzteres wurde abgesaugt, mit starker Salzsäure, worin es fast unlöslich ist, nachgewaschen und hierauf zur Reinigung wiederholt in Wasser gelöst und durch Salzsäure ausgefällt. Da das Diamin als eine schwache zweisäurige Base nicht leicht zwei Moleküle Salzsäure bindet, so haben wir bei mehreren Analysen 1—2 pCt. zu wenig Chlor gefunden.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH_2)_2 . 2HCl$	Gefunden I.	II.
Cl	30.65	29.58	29.00 pCt.

Die geringe Basicität des Diamins zeigte sich ferner bei der Darstellung seines Sulfates; löst man das Chlorhydrat in schwach verdünntem Alkohol und versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, so scheidet sich sofort ein schwer lösliches Sulfat von der Formel $[C_{10}H_6(NH_2)_2]_2 . H_2SO_4$ in farblosen, silberglänzenden Blättchen ab.

	Ber. für $[C_{10}H_6(NH_2)_2]_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	23.67	23.81 pCt.

Die Reingewinnung der freien Base stiess Anfangs auf einige Schwierigkeiten; versetzt man nämlich die Lösung eines Salzes mit Ammoniumcarbonat, so fällt das Diamin als flockiger, beinahe farbloser Niederschlag, der aber schnell aufdunkelt, aus. Die Zersetzung schreitet während des Filtrirens weiter vor, und schliesslich resultirt ein unansehnliches Product, welches zwischen 87° und 94° schmilzt und auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether nicht viel reiner wird. Wir schlugen daher ein Verfahren ein, welches die zersetzende Wirkung des Wassers und der Luft möglichst ausschloss und sich wahrscheinlich in allen Fällen, in denen es sich um die Abscheidung von zersetzlichen Basen aus ihren Salzen handelt, bewähren wird. Uebergiesst man ein Salz des Naphtylendiamins mit Aether

[1]) Diese Berichte XIX, 236.

und fügt einen geringen Ueberschuss alkoholischen Ammoniaks hinzu, so resultirt nach dem Abfiltriren des Ammoniumsalzes eine Lösung von dunkelgrüner Färbung, die aber beim Verweilen im Vacuum nach einiger Zeit hellgelb wird; wir liessen die Lösung gänzlich zur Trockne dunsten und erhielten einen Rückstand von kaum gefärbten, kleinen, compacten Krystallen, die an der Luft haltbar waren und glatt bei 98.5° schmolzen. Diese Base ist schon mehrfach beobachtet worden. Griess[1]) erhielt dieselbe bei der Reduction gewisser Azofarbstoffe; die Verbindung soll bei 95° schmelzen, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich sein, dagegen schwerer in heissem Wasser, aus welchem sie sich nach vorhergegangener Trübung in weissen, silberglänzenden Blättchen ausscheidet, die jedoch leicht eine graue Farbe annehmen. Von den Salzen beschreibt er nur das salzsaure, welches in Wasser leicht löslich ist und daraus durch Salzsäurezusatz wieder in weissen Blättchen abgeschieden wird. Eine Formel für dieses Salz giebt er nicht an.

Durch Spaltung von ähnlichen Azoderivaten gelangte auch Lawson[2]) zu einem Naphtylendiamin, welches nach einer Angabe bei 94°, nach einer anderen bei 96° schmilzt. Auch die Eigenschaften des von Lawson beschriebenen Chlorhydrates scheinen mit unseren Beobachtungen übereinzustimmen, insofern als die schwache Basicität durch eine um 1 pCt. zu niedrig ausgefallene Salzsäurebestimmung wahrscheinlich gemacht wird. Hr. Lawson hat ferner das Sulfat in ähnlicher Weise wie wir bereitet; die von ihm für dieses Salz aufgestellte Formel $C_{10}H_6(NH_2)_2H_2SO_4$ scheint auf einem Schreib- oder Druckfehler zu beruhen, da für ein Salz dieser Constitution 38.27 pCt. Schwefelsäure und 10.96 pCt. Stickstoff verlangt werden, während er 24.94 und 23.61 pCt. Schwefelsäure und 13.03 pCt. Stickstoff gefunden hat und 23.67 pCt. Schwefelsäure und 13.56 pCt. Stickstoff berechnet, welche Quantitäten nur einem Salze der Constitution

$$[C_{10}H_8(NH_2)_2]_2H_2SO_4$$

zukommen.

Ferner will Lawson durch Reduction des von Jacobson[3]) entdeckten Nitronaphtylamins der Constitution

$$C_{10}H_6\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases}$$

ein Naphtylendiamin erhalten haben, welches sich in jeder Beziehung mit dem durch Zerlegung von Azokörpern gewonnenen identisch er-

[1]) Diese Berichte XV, 2193.
[2]) Diese Berichte XVIII, 800 und 2123.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 211, 64.

wiesen haben soll. Obgleich diese Angabe wahrscheinlich richtig war, so haben wir doch, da sich, wie die nachstehende Abhandlung zeigt, einige Differenzen zwischen den beiderseitigen Beobachtungen ergaben, diese Versuche wiederholt.

Das als Uebergangsproduct nach der Vorschrift von Liebermann und Jacobson[1]) dargestellte α-Nitro-β-acetnaphtalid wurde in wohl ausgebildeten Individuen gewonnen. Hr. Prof. C. Klein in Göttingen hatte die Güte, uns folgende Mittheilungen über die krystallographischen Eigenschaften dieser Substanz zukommen zu lassen:

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0.4317 : 1 : 0.3971$.

Beobachtete Formen: ∞P (110); P (111); $2P\breve{2}$ (121); $\varkappa P\breve{\infty}$ (010). Aus Eisessig auskrystallisirte braune Krystalle zeigen vorwaltend ∞P (110) und P (111), aus Alkohol erhaltene gelbe sind langsäulenförmig nach $\varkappa P$ (110) und zeigen $2P\breve{2}$ (121) vorherrschend. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach $\varkappa P$ (110). Ebene der optischen Axen die Basis. Erste Mittellinie die Axe $\bar{b}$. Doppelbrechung um dieselbe positiv.

Die Amidirung des Nitro-β-naphtylamins verlief ganz wie die der isomeren Verbindung; durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen durch Salzsäure gelang es uns, ein Präparat des Chlorhydrates zu erzielen, welches den richtigen Chlorgehalt aufwies:

	Berechnet für $C_{10}H_6(NH_2HCl)_2$	Gefunden
Cl	30.65	30.24 pCt.

Dass das Salz durch Wasser in der That dissociirt wird, haben wir dadurch festgestellt, dass wir eine concentrirte wässrige Lösung desselben über Schwefelsäure und Natriumhydrat eintrocknen liessen; der roth gefärbte Rückstand enthielt noch 22.08 pCt. Chlor, während sich für das Salz $C_{10}H_6(NH_2)_2 . HCl$ 18.22 pCt. Chlor berechnen; bis zu letzterem war also die Dissociation nicht vorgeschritten. Das Sulfat wurde wie oben aus dem Chlorhydrat in derselben charakteristischen Form gewonnen.

	Berechnet für $[C_{10}H_6(NH_2)_2]_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	23.67	23.43 pCt.

Die Abscheidung der freien Base aus dem Sulfate geschah wie oben angegeben und führte, da man dieses Mal die ätherische Lösung nicht direct im Vacuum zur Trockne brachte, sondern nach geeigneter

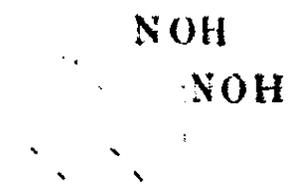
[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 44.

Concentration eine Nacht sich selbst überliess, zu grossen, gut ausgebildeten, gelblich gefärbten Krystallen; diese haben mit dem Apophyllit nicht nur den Habitus, sondern auch die vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis gemein. Ein Spaltungsblättchen zeigte indessen im Polarisationsapparat, dass eine optisch zweiaxige Substanz vorlag. Bemerkt sei noch, dass die Mutterlauge bei Luftzutritt sich sogleich wieder dunkel färbte. Die Basis zeigte auch durch den glatten Schmelzpunkt 98.5°, dass sie mit dem oben beschriebenen Naphtylendiamin identisch war, und gab folgendes Analysenresultat:

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2$		Gefunden
C	75.89	75.88 pCt.
H	6.34	6.68 »

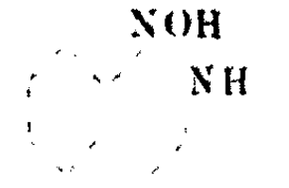
Die Base giebt kein Platinchloriddoppelsalz und färbt sich in verdünnter wässriger Lösung mit Eisenchlorid intensiv grün. Das Verhalten gegen Senföle findet sich in der folgenden Abhandlung beschrieben.

Koreff[1]) hat kürzlich durch Reduction des β-Naphtochinondioxims,



ein Naphtylendiamin vom angeblichen Schmelzpunkt 90° erhalten, welches zweifellos mit dem unsrigen identisch ist.

Die von Hinski[2]) durch Reduction des Naphtalinoximimid,



gewonnene, bei 92—95° schmelzende Base scheint hingegen von der eben beschriebenen verschieden zu sein, da sie nur 1 Molekül Salzsäure fixirt; es liegt hier vermuthlich ein Naphtylendiimid, $C_{10}H_6(NH)_2$, vor. Wir haben übrigens das Chlorhydrat, $C_{10}H_6(NH_2 . HCl)_2$, gemäss dem Vorgange Hinski's, in heissem Alkohol gelöst und durch Aetherzusatz gefällt; in dem Producte fanden sich noch immer 28.92 pCt. Chlor vor.

Nitrodiacet-α-naphtalide. $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N(COCH_3)_2\\NO_2\end{matrix}$.

Es verblieb nun noch, die Natur der bei 143° und 115° schmelzenden, früher als δ- resp. β-Nitroacetnaphtalid bezeichneten Verbin-

[1]) Diese Berichte XIX, 179.
[2]) Diese Berichte XIX, 347.

dung festzustellen[1]). Die bei 143° schmelzende Substanz erhielten wir beim Erhitzen des Paranitroacetnaphtalides mit überschüssigem Acetanhydrid im geschlossenen Rohre auf 140°; die resultirende gelbe Flüssigkeit schied beim Verdunsten allmählich grosse, gut ausgebildete Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 144° zeigten und folgende Analysenresultate ergaben:

Ber. für $C_{10}H_6<^{N(COCH_3)_2}_{NO_2}$		Gefunden
C	61.73	61.72 pCt.
H	4.42	4.81 »
N	10.32	10.14 »

Es liegt also ein Paranitrodiacet-α-naphtalid, $C_{10}H_6<^{N(COCH_3)_2}_{NO_2}$ vor, über dessen Krystallform früher[2]) berichtet wurde. Versetzt man eine alkoholische Lösung desselben mit Ammoniak und kocht kurze Zeit, so fällt auf Wasserzusatz in kleinen Nadeln das bei 190° schmelzende Nitroacetnaphtalid aus, es wird mithin unter diesen Umständen nur eine Acetylgruppe eliminirt.

Aus dem Orthonitro-α-acetnaphtalid erhielten wir in ganz ähnlicher Weise das Orthonitrodiacet-α-naphtalid, $C_{10}H_6<^{N(COCH_3)_2}_{NO_2}$ vom Schmelzpunkt 115° in den grossen wohl ausgebildeten Individuen, derer krystallographische Beschreibung sich a. a. O. vorfindet. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_6<^{NCOCH_3)_2}_{NO_2}$		Gefunden
C	61.73	61.80 pCt.
H	4.42	4.82 »
N	10.32	10.10 »

Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak tritt eine Acetylgruppe aus, unter Bildung des bei 190° schmelzenden Orthonitroacetnaphtalides.

Durch diese Beobachtungen wären also die letzten noch vorhandenen Widersprüche beseitigt.

---

[1]) Hr. Schweitzer fand in der bei 143° schmelzenden Verbindung 62.50 pCt. Kohlenstoff und 4.55 pCt. Wasserstoff; in der bei 115° schmelzenden Substanz 62.40 pCt. Kohlenstoff und 4.51 pCt. Wasserstoff. Für Nitroacetnaphtalid berechnen sich 62.57 pCt. Kohlenstoff und 4.35 pCt. Wasserstoff. Somit war die Aufstellung der früheren Formeln, die auch aus den übrigen Verhältnissen sich zu ergeben schienen, geboten.

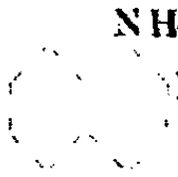
[2]) Diese Berichte XVII. 110.

172. Eug. Lellmann: Allgemeine Methoden zur Bestimmung der Constitution aromatischer Diamine.

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

(Eingegangen am 29. März.)

Unter obigem Titel habe ich unlängst einige Reactionen angegeben, vermittelst deren man leicht die relative Stellung zweier Amidogruppen im aromatischen Kerne ermitteln kann[1]); diese Methoden hatten sich in allen untersuchten Fällen brauchbar erwiesen. Im vorigen Jahre versuchte Lawson[2]) die erwähnten Reactionen auf das Naphtylendiamin,



anzuwenden, und machte die Angabe, er habe keine Additionsproducte dieser Base mit Senfölen erhalten können, die Reaction sei ausgeblieben. Waren diese Angaben richtig, so hätte man annehmen müssen, dass in der Reihe des Naphtalins die angegebenen Methoden nicht brauchbar seien und ihnen damit die ganz allgemeine Anwendbarkeit absprechen müssen. So sehr mich die Angaben Lawson's angehen mussten, so war ich doch nicht eher in der Lage, dieselben einer Revision zu unterwerfen, da es mir an dem dazu erforderlichen Naphtylendiamin fehlte. Erst die in der vorigen Abhandlung beschriebene Darstellungsweise versetzte mich in den Besitz dieser Base und damit in die Möglichkeit, das Verhalten derselben gegen Senföle zu prüfen.

Ein vorläufiger Versuch musste mir die Zuverlässigkeit der Lawson'schen Angaben sehr zweifelhaft erscheinen lassen: denn als ich einige kleine Krystalle des Diamins mit einem Tropfen Allylsenföl übergoss und schwach erwärmte, trat unter Auflösung der ersteren eine sichtbare Reaction ein; wurde nun das Erhitzen bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Senföles fortgesetzt, so blieb eine rein weisse, sehr hoch schmelzende Masse zurück, während sich zugleich der charakteristische Geruch des Diallylthioharnstoffes unangenehm bemerkbar machte. Der Rückstand ergab sich nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol als eine schwefelhaltige Substanz, die sich in warmer Natronlauge leicht löste und bei Zusatz von Bleiacetat zu dieser Lösung auch bei längerem Kochen keine Spur von Schwefelblei bildete. Obgleich durch diese, in wenigen Minuten aus-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 228, 248.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2425.

geführte Prüfung das Diamin mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit als eine Orthoverbindung diagnosticirt war, so habe ich doch behufs vollständiger Widerlegung der Lawson'schen Angaben den Diallylnaphtylendithioharnstoff, $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH.CS.NHC_3H_5 \\ NH.CS.NHC_3H_5 \end{matrix}$, isolirt. Ich erhielt denselben stets ohne die geringsten Schwierigkeiten, wenn ich eine alkoholische Lösung des Diamins mit etwas überschüssigem Senföl versetzte, eine Stunde im Wasserbade erwärmte und den Alkohol verdunsten liess. Der Harnstoff schied sich in kleinen Warzen ab, die nach dem Abpressen und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als feine seideglänzende Nadeln gewonnen wurden.

	Berechnet	Gefunden
S	17.98	18.10 pCt.

Erhitzt man die Substanz, so bildet sich von ungefähr 170° an eine Flüssigkeit vom Geruch des Diallylthioharnstoffes, und zugleich wird die feste Masse lockerer; um einer vollständigen Zerlegung sicher zu sein, wurde die Temperatur kurze Zeit bei 200° constant gehalten und sodann der Rückstand, der in einem hellgrauen Pulver bestand, wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Die Substanz enthielt Schwefel, löste sich in kaustischen Alkalien, schwärzte alkalische Bleilösung nicht, war im Schwefelsäurebade nicht zum Schmelzen zu bringen und schmolz nur bei starkem Erhitzen über freier Flamme, kurz sie zeigte ein Verhalten, welches dem früher beschriebenen des Phenylenthioharnstoffes und der Tolylenthioharnstoffe so ähnlich war, dass eine Analyse überflüssig erschien und die Verbindung als Naphtylenthioharnstoff angesehen werden musste.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH\,CS\,NHC_3H_5 \\ NH\,CS\,NHC_3H_5 \end{matrix} = C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ \\ NH \end{matrix} CS + CS(NHC_3H_5)_2.$$

Mit Phenylsenföl addirt sich das Diamin nicht weniger leicht. Kocht man beide Substanzen in alkoholischer Lösung, so fällt bald ein körnig-krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag aus; wird derselbe auf 180°—200° erhitzt, so resultirt ein Sublimat, welches alle Eigenschaften des Diphenylthioharnstoffes besitzt, während der Rückstand sich genau wie das feste Spaltungsproduct des Diallylnaphtylendithioharnstoffes verhält. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass der aus Phenylsenföl und dem Diamin entstandene Diphenylnaphtylendithioharnstoff folgende Zersetzung erlitten hat:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH\,CS\,NHC_6H_5 \\ NH\,CS\,NHC_6H_5 \end{matrix} = C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ \\ NH \end{matrix} CS + CS(NHC_6H_5)_2.$$

In beiden Fällen vollzieht sich die Addition der Senföle so leicht, dass es mir beinahe unmöglich erscheint, die Thioharnstoffe zu übersehen; wie dieses Hrn. Lawson dennoch passiren konnte, fühlt sich derselbe vielleicht veranlasst, mitzutheilen.

173. Eug. Lellmann und A. Remy: Zur Sandmeyer'schen Reaction.

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

(Eingegangen am 29. März.)

Die Aufklärung der eleganten, von Sandmeyer angegebenen Diazoreactionen bei Gegenwart von Kupferoxydulsalzen ist bis jetzt noch keine vollständige, da gerade über die für die Ausbeute so vortheilhafte Wirkungsweise dieser Salze bisher nur Vermuthungen existirten. Sandmeyer nahm die Bildung von Doppelverbindung zwischen Kupferchlorür und dem Diazochlorid an, ohne dass ihm bei der grossen Zersetzlichkeit dieser Körper eine Isolirung gelungen wäre. Das Studium einiger Naphtalinderivate erweckte in uns den Wunsch, die genannten Reactionen auch in dieser Reihe zu versuchen, da hier eine grössere Beständigkeit der Kupferverbindung nicht unwahrscheinlich war. Es gelang in der That, eine Doppelverbindung zu isoliren und ihre Zusammensetzung festzustellen.

Wir stellten zuvörderst Kupferbromür durch Erhitzen von Kupfersulfat, Bromkalium, Kupferspähnen und Wasser bis zur Entfärbung dar und lösten das nach dem Erkalten ausgeschiedene Bromür in Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) auf. Ferner bereiteten wir in folgender Weise eine Lösung von β-Naphtalindiazobromid: 14.3 g β-Naphtylamin wurden mit 60 g starker Bromwasserstoffsäure verrieben, die Mischung durch hineingeworfene Eisstücke gekühlt, sodann eine Lösung von 7.3 g Natriumnitrit in 40 g Wasser langsam unter stetem Umrühren hinzugegeben und die Flüssigkeit zur Klärung filtrirt. Giesst man nun diese Lösung in diejenige des Kupferbromürs langsam ein, so bildet sich sofort ein feuerrother Niederschlag, den man absaugt und auf einem Thonteller im Vacuum trocknet. Verfährt man umgekehrt, indem man die Bromürlösung zu der Lösung des Diazobromids fügt, so resultirt ein schwarzer Niederschlag, der fortwährend Stickstoff entwickelt und offenbar in beständiger Zersetzung begriffen ist. Der rothen Kupferverbindung kommt die Formel $C_{10}H_7NNBr.Cu_2Br_2$ zu, wie folgende Analyse ergiebt:

	Berechnet	Gefunden
Cu	24.28	24.31 pCt.

Die Bildung einer so reinen Substanz fand jedoch nicht bei jeder Darstellung statt; in einem anderen Präparate fand sich:

	Berechnet	Gefunden
Br	45.99	45.42 pCt.
Cu	24.28	26.07 »

Indessen dürften diese Analysen wohl kaum einen Zweifel über die Zusammensetzung der Doppelverbindung entstehen lassen; bei der immerhin leichten Zersetzlichkeit und bei der Unmöglichkeit, die Substanz zu reinigen, waren schärfere Resultate kaum zu erwarten. Bei längerem Aufbewahren wird die Kupferverbindung schwärzlich und beginnt nach β-Bromnaphtalin zu riechen; letzteres lässt sich auch vermittelst einer Loupe in Gestalt kleiner farblosen Blättchen entdecken. Kocht man die Verbindung mit Wasser, so zersetzt sie sich sehr bald unter Bildung von β-Bromnaphtalin, welches mit Wasserdampf überdestillirt wurde; der Schmelzpunkt desselben lag bei 58°.

Es sei erwähnt, dass die von Sandmeyer[1]) angegebene Methode zur Erzeugung von Brombenzol ohne die Verwendung von Bromwasserstoffsäure sich nicht auf das Bromnaphtalin anwenden lässt: wir erhielten nur eine äusserst geringe Ausbeute nach diesem Verfahren. Daher mussten wir behufs Darstellung grösserer Quantitäten β-Bromnaphtalin die nach obiger Angabe bereitete Lösung von Diazobromid zu dem Kupferbromür fliessen lassen; dieses letztere brauchte indessen nicht in Bromwasserstoffsäure gelöst zu sein, es genügte da das durch Kochen von Kupfersulfat, Bromkalium und Kupferspähnen bereitete Product. Wir erhielten indessen auch so nur ca. 31 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute an reinem β-Bromnaphtalin.

Schliesslich sei bemerkt, dass wir auch versucht haben, die Verbindung $C_{10}H_7NNCl.Cu_2Cl_2$ in ganz ähnlicher Weise darzustellen. Lässt man eine Lösung von β-Naphtalindiazochlorid in eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür fliessen, so fällt ein hellgelber Niederschlag aus, in dem sich aber fortwährend viele Bläschen von Stickstoff entwickeln; man saugte den Niederschlag ab und trocknete denselben auf Thonplatten im Vacuum, wobei derselbe äusserlich eine grüne Farbe annahm. Die Zersetzung schritt jedoch so schnell vor, dass es nicht gelang, stimmende Zahlen zu erhalten; immerhin ist man wohl berechtigt, die Zusammensetzung $C_{10}H_7NNCl.Cu_2Cl_2$ als die wahrscheinlichste anzusehen.

[1]) Diese Berichte XVII, 2652.

174. Wladimir Alexeew: Ueber die katalytische Wirkung des Glases.

(Eingegangen am 29. März.)

Meine Notiz (diese Berichte XVIII, 2898) hatte eine Erwiderung der HHrn. Menschutkin und Konowalow hervorgerufen (ib. 3328). In der Notiz habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Ursache der abnormen Zersetzung der tertiären Amylverbindungen darin liegen möge, dass bei ihrer Dissociation die sich bildenden freien Säuren auf das Glas einwirken. Ich muss hierzu bemerken, dass ich von der gänzlichen Neutralisation der Säuren durch das Alkali des Glases nie geredet habe, und 115 pCt. der Zersetzung aus meinen Versuchen zu berechnen, wie es die HHrn. Menschutkin und Konowalow thun, ist deshalb ganz irrig. Umsonst auch suchen die HHrn. Menschutkin und Konowalow einen Widerspruch in meinen Versuchen über die Zersetzung des Propylbromids zu finden, wo ich in der zugeschmolzenen Röhre 23 pCt. der Zersetzung, und im V. Meyerschen Apparate 40 pCt. derselben beobachtet habe. Erinnert man sich aber nur, dass die Brombestimmung beim zweiten Versuche sogleich auf die Dampfdichtebestimmung folgte, beim ersten aber die Röhre die ganze Nacht durch im Erhitzungsschrank abgekühlt worden war, demnach eine vollständigere Rückbildung des Propylbromids stattgefunden, und somit auch die Quantität des Bromwasserstoffs sich vermindert hatte, so verschwindet dieser Widerspruch sogleich. — Die HHrn. Menschutkin und Konowalow halten die chemische Wirkung des Glases für möglich, wie sie selbst kürzlich sich äusserten (ib. 3329), haben aber dieselbe bei ihren Versuchen unberücksichtigt gelassen. Demnach wäre es unvorsichtig, die katalytische Wirkung des Glases nur deshalb als bewiesen zu halten, weil die genannten Herren bei der Wiederholung einiger ihrer Versuche identische Zahlen erhalten hatten. Diese Thatsache lässt sich ja auch anders interpretiren: die kleine Menge des Wassers kann bei hoher Temperatur die Zersetzung des schon dissociirenden Chlorürs begünstigen, ohne indessen die Rückbildung desselben bei niedriger Temperatur merklich zu beeinflussen.

Darum glaube ich, dass es verfrüht ist, die katalytische Wirkung des Glases auf Grund der bisherigen Versuche der HHrn. Menschutkin und Konowalow allein für bewiesen zu erachten.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Berginstituts.

175. Hermann Kopp: Ueber die Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der chemischen Zusammensetzung bei starren organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 30. März.)

P. De Heen hat vor nahezu drei Jahren (*Bulletin de l'Académie Royale — — de Belgique; 3me série, T. V. p. 757 ss.*; 1883) eine Untersuchung über die specifische Wärme mehrerer starrer organischer Verbindungen und über die Schwankungen, welche dieselbe bei Wechsel der Temperatur zeigt, veröffentlicht. Wenn auch in dem Anfang seiner Abhandlung ausgesprochen ist, dass diese Arbeit einen Beitrag zu der Erkenntniss der Beziehungen zwischen den physikalischen und den chemischen Eigenschaften der Körper abgeben solle, sind doch die Resultate gerade von diesem Gesichtspunkt aus nur spärlich discutirt; mehr als die Hervorhebung, dass für zwei von ihm untersuchte metamere Verbindungen die Molekularwärmen nahezu gleich gross gefunden wurden, findet sich nicht, abgesehen von einer mit Zurückhaltung geäusserten Hinweisung darauf, es könnten wohl bei den Gliedern einer homologen Reihe die Beträge der für gleiche Temperaturerhöhung geleisteten molecularen Arbeit als Multipla seiner gemeinsamen Constante betrachtet werden. Das Letztere bleibt hier bei Seite; auf Einiges, zu was die Arbeit De Heen's in Betreff der Beziehungen zwischen der specif. Wärme und der atomistischen Zusammensetzung veranlasst, darf ich wohl jetzt aufmerksam machen, da meines Wissens der Genannte nicht wieder auf diesen Gegenstand zurückgekommen ist.

Ich habe 1864 (Liebig's Annalen, Suppl.-Bd. III, S. 329 ff.) für die Molecularwärme einer starren Verbindung von bekannter atomistischer Zusammensetzung als die Summe der Atomwärmen, mit welchen die Elemente in der Verbindung enthalten sind, einen allgemeinen Ausdruck gegeben, darauf hin, dass für die meisten Elemente — namentlich für die Metalle, das Chlor, Brom und Jod — die Atomwärmen gleich gross: = 6.4 angenommen werden. Für einige andere Elemente anders: speciell für den Kohlenstoff = 1.8, für den Wasserstoff = 2.3, für den Sauerstoff = 4. Die Atomwärmen, mit welchen die Elemente in starren Verbindungen enthalten sind, wurden da als mit denjenigen, welche den Elementen für sich im starren Zustand zukommen, übereinstimmend angesehen, und als diejenige specif. Wärme, welcher die in Betracht kommende Atomwärme bei einem Element oder Molecularwärme bei einer Verbindung entspreche, war die relativ constante, d. h. bei einigem Wechsel der Temperatur sich nicht erheblich ändernde vorausgesetzt.

Es war damals kein Grund vorhanden, daran zu zweifeln, dass für jeden starren Körper die specif. Wärme bei genügend niedriger Temperatur annähernd constant werde. Erst von 1872 an zeigte

H. Friedr. Weber, dass es Körper giebt, für welche Das erst bei genügend hoher Temperatur eintritt, und dass hierher gerade solche Elemente — wie z. B. der Kohlenstoff — gehören, deren Atomwärme nach der Bestimmung der specif. Wärme bei gewöhnlicher oder einer nahe kommenden Temperatur wie auch in Uebereinstimmung damit nach der Ableitung aus den Molecularwärmen von Verbindungen im Widerspruch gegen das Dulong-Petit'sche Theorem eine erheblich kleinere ist, als sie sich für weitaus die meisten anderen Elemente ergiebt, während die bei genügend hoher Temperatur annähernd constant gewordene specif. Wärme zu einer mit diesem Theorem in leidlicher Uebereinstimmung stehenden Atomwärme führt. In Folge dieser Erkenntniss ist der von mir gegebene Ausdruck, wie die Molecularwärme einer Verbindung aus der atomistischen Zusammensetzung derselben abzuleiten sei, anders aufzufassen als früher: Bei gewöhnlicher Temperatur oder einer nahekommenden sind in Verbindungen, welche da starre sind, die Elemente, deren Atomwärmen bei hinreichend niedriger Temperatur annähernd constant sind, als mit diesen Atomwärmen enthalten anzunehmen, diejenigen Elemente hingegen, deren Atomwärmen erst bei genügend hoher Temperatur annähernd constant sind, als mit den Atomwärmen, die ihnen für gewöhnliche oder eine nahekommende Temperatur zugehören. In diesem Sinn bedeutet jener Ausdruck mit den oben angegebenen Zahlenwerthen: für gewöhnliche oder eine nahekommende Temperatur ist die Molecularwärme einer starren organischen Verbindung $C_cH_hO_oX_x$, wo X für 1 Atom eines Elementes steht, dessen Atomwärme da = 6.4, durch

$$c \times 1.8 + h \times 2.3 + o \times 4 + x \times 6.4$$

und die specif. Wärme durch den Quotienten aus dem Moleculargewicht in diese Molecularwärme annähernd gegeben.

Ich habe (Lieb. Ann. Suppl.-Bd. III, S. 330—333) für eine grosse Zahl anorganischer Verbindungen — auch von Carbonaten und Hydraten — gezeigt, dass für die überwiegende Mehrzahl derselben die nach jenem Ausdruck sich berechnenden specif. Wärmen mit den experimental gefundenen genügend übereinstimmen. Eine genaue Uebereinstimmung war da nicht zu erwarten, wo nicht etwa nur manchmal die Resultate verschiedener zuverlässiger Beobachter für je dieselbe Verbindung nicht unerheblich differiren, sondern wo auch die Rechnung für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen, für welche das Neumann'sche Theorem als zutreffend zu betrachten ist, gleich grosse Molecularwärmen und entsprechende specif. Wärmen ergeben muss, während den experimentalen Bestimmungen der letzteren nach Regnault (*Ann. de chim. et de phys., 3me série, T. I, p.* 196) Molecularwärmen entsprechen, die unter sich bis um 10 pCt. und selbst noch etwas mehr verschieden sind. — Nur für eine kleinere Zahl organischer Verbindungen im gewöhnlichen Sinne dieser Bezeichnung

konnte ich, wie die berechneten und die beobachteten specif. Wärmen übereinstimmen, damals vergleichen, wo mir für die Zusammenstellung (S. 334 a. a. O.) ausser 2 von Anderen untersuchten Körpern: Naphtalin und Wachs 16 von mir untersuchte derartige Verbindungen verschiedener Art das ganze Vergleichungsmaterial abgaben; auch hier zeigte sich fast durchweg eine befriedigende Uebereinstimmung, und in Einem Fall (für den Chlorkohlenstoff C_2Cl_6). wo die zuerst bestimmte specif. Wärme erheblich viel grösser war als die berechnete, war festzustellen, dass es sich hier um einen schon bei mässiger Temperaturerhöhung erweichenden und dann die specif. Wärme zu gross ergebenden Körper handelte und dass die bei Vermeidung dieser Fehlerquelle bestimmte specif. Wärme mit der berechneten in Einklang steht. Unter diesen Umständen musste mir jede Vermehrung des Materials von Interesse sein, welches verwerthbar ist für die Beurtheilung, ob bezw. innerhalb welcher Grenzen die Resultate der Berechnung der specif. Wärmen starrer organischer Verbindungen und die der Beobachtung sich nahe kommen.

In dem Resumé seiner Arbeit (*l. c. p.* 767) giebt De Heen an, welche specif. Wärmen er für die folgenden 9 Körper innerhalb gewisser Temperatur-Intervalle gefunden hat. In die nachstehende Tabelle sind die für die niedrigsten (der gewöhnlichen Temperatur nächstkommenden) Temperatur-Intervalle angegebenen Zahlen aufgenommen, für das Calciumformiat unter Berücksichtigung des *p.* 761 Stehenden; mit einem Sternchen sind diejenigen Substanzen bezeichnet, für welche einige Bemerkungen anzuknüpfen Veranlassung vorliegt.

Substanz	Mol.-Gew.	Berechn. Mol.-Wärme	Berechn. specif. Wärme	Von De Heen beobachtete specif. Wärme
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$	118	37.0	0.314	0.308 zw. 10 u. 60°
Methyloxalat $C_4H_6O_4$	118	37.0	0.314	0.314 zw. 10 u. 35°
Natriumformiat $NaCHO_2$	68	18.5	0.272	0.292 zw. 10 u. 93°
Calciumformiat $(CaCHO_2)_2$ o. $CaC_2H_2O_4$	130	30.6	0.235	0.242 zw. 10 u. 33°
Baryumformiat $Ba(CHO_2)_2$ o. $BaC_2H_2O_4$	227	30.6	0.135	0.140 zw. 10 u. 40°
*Kaliumacetat $KC_2H_3O_2$	98	24.9	0.254	0.290 zw. 10 u. 30°
*Calciumbutyrat $Ca(C_4H_7O_2)_2$ o. $CaC_8H_{14}O_4$	214	69.0	0.322	0.382 zw. 10 u. 70°
*Baryumvalerat $Ba(C_5H_9O_2)_2$ o. $BaC_{10}H_{18}O_4$	339	81.8	0.241	0.299 zw. 54 u. 92°
Zinkvalerat $Zn(C_5H_9O_2)_2$ o. $ZnC_{10}H_{18}O_4$	267	81.8	0.306	0.307 zw. 10 u. 41°

Für die meisten der vorgenannten Substanzen (von welchen ich zwei: die Bernsteinsäure und das Baryumformiat mit fast gleichen Resultaten untersucht hatte; für die erstere fand ich die spec. Wärme zw. 17 u. 51° = 0.313, für das letztere zw. 18 u. 52° = 0,143) kommen sich die berechneten und die beobachteten specif. Wärmen befriedigend nahe. Für die beiden ersten, unter sich atomistisch gleich zusammengesetzten Körper ergiebt wie die Rechnung so auch die Beobachtung die specif. Wärme gleich gross; es findet sich hier Dasselbe wieder, was schon früher für unorganische Substanzen von gleicher atomistischer Zusammensetzung erkannt war: für dimorphe Modificationen je Einer Verbindung, dass dieselben, auch bei beträchtlicher Ungleichheit der specif. Gewichte, nicht wesentlich verschiedene specif. Wärmen haben. Aber in einigen Fällen zeigen sich beträchtlichere Abweichungen. So für das Kaliumacetat, für dessen specif. Wärme übrigens De Heen's Beobachtungen (*p.* 759) auch sonst auffallende Resultate ergaben: dass dieselbe schon innerhalb des Temperatur-Intervalls 10 bis 40° etwas, oberhalb der letzteren Temperatur, wo Erweichen eintrete, sehr stark wachse, um bei 48° einen Maximalwerth zu erreichen. So auch für das Calciumbutyrat, für welches De Heen (*p.* 763) angiebt, die specif. Wärme desselben lasse sich zwischen 10 und 70° als merklich constant, = 0.382 betrachten, aber oberhalb der letzteren Temperatur (die Versuche erstreckten sich bis zu 90°) wachse sie merklich und könne sie dann = 0.510 gesetzt werden. Und namentlich für das Baryumvalerat ist die Differenz zwischen der Rechnung und der Beobachtung sehr gross. Für dieses Salz leitet De Heen — wie es scheint wie sonst auf Grund der graphischen Darstellung seiner Versuchsresultate — (*p.* 764) ab, die specif. Wärme sei zwischen 54 und 92° als constant, = 0.299 zu betrachten; ich berechne indessen aus seinen Angaben dieselbe bei 46° zu 0.284, bei 52° zu 0.289, bei 58° zu 0.299, bei 65° zu 0.295, also immerhin merklich mit steigender Temperatur wachsend. Alle diese Zahlen geben jedoch wohl die specif. Wärme des Salzes in Folge des Einflusses irgend einer Fehlerquelle zu gross. Nicht etwa nur wegen des Mangels an auch nur annähernder Uebereinstimmung mit dem Resultat der Berechnung der specif. Wärme nach dem oben angegebenen Ausdruck, sondern weil sich aus ihnen ein Widerspruch gegen das Neumann'sche Theorem ergiebt, dessen Zutreffen für die richtiger bestimmte specif. Wärme bei dem Baryum- und dem Zinkvalerat doch wohl und zwar eben so wohl zu erwarten ist, wie es nach De Heen's Bestimmungen für ein ganz vergleichbares Paar von atomistisch analog zusammengesetzten Salzen wirklich zutrifft (die als beobachtete in der vorhergehenden Tabelle angeführten specif. Wärmen geben für das Calcium- und das Baryumformiat, $Ca(CHO_2)_2$ und $Ba(CHO_2)_2$, die nahe übereinstimmenden Molecularwärmen 31.5

und 32.6, aber für das Baryum- und das Zinkvalerat, $Ba(C_5H_9O_2)_2$ und $Zn(C_5H_9O_2)_2$, die weit von einander abweichenden Molecularwärmen 101.4 und 82.0).

Es ist aus De Heen's Abhandlung nicht ersichtlich, weshalb für zwei von ihm (*p.* 762 u. 765) untersuchte Verbindungen die Resultate nicht in die am Schlusse gegebene Zusammenstellung aufgenommen sind (in Folge Dessen fehlen diese Resultate in den in diesen Berichten Jahrg. XVI, S. 2655 und in dem Jahresber. f. 1883, S. 118 erstatteten Referaten über diese Abhandlung). Diese beiden Verbindungen sind:

Substanz	Mol.-Gew.	Berechn. Mol.-Wärme	Berechn. specif. Wärme	Von De Heen beobachtete specif. Wärme
Kryst. Zinkacetat $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$ o. $ZnC_4H_{12}O_7$	237	69.2	0.292	0.270 zw. 15 u. 75°
Kryst. Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ o. $C_2H_6O_6$	126	41.4	0.329	0.422 zw. 40 u. 90°

Für die erstere Substanz kommen sich Berechnung und Beobachtung noch einigermaassen nahe. Für die zweite gehen sie so weit auseinander, dass, wenn die als beobachtet angegebene specif. Wärme wirklich die annähernd constante ist, die hier benutzte Art der Berechnung als unbrauchbar verworfen werden muss.

Dem gegenüber, in wie überwiegend vielen Fällen diese Berechnung in immerhin beachtenswerther Weise der Beobachtung entspricht, scheint mir eine Entscheidung von einigem Interesse zu sein. Bis diese gegeben ist, dürfte es nützlich sein, bei Untersuchungen über die specif. Wärme starrer Verbindungen die experimental erlangten Resultate mit den in der hier in Erinnerung gebrachten Weise sich berechnenden Zahlen zu vergleichen und bei grösseren Differenzen zwischen beiden zuzusehen, ob die Versuche wirklich die annähernd constante, von dem Einfluss von Erweichungswärme und anderen Fehlerquellen freie specif. Wärme ergeben haben. Es war schon vorhin zu erwähnen, dass diese Vergleichung mich bei dem Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 eine bis dahin übersehene Fehlerquelle erkennen liess.

Ich würde gerne in dieser Besprechung der Versuche eines Anderen die Ergebnisse eigener Versuche gerade mit denjenigen Substanzen bringen, welche nach dem hier Dargelegten zu erneuter Untersuchung auffordern, und noch lieber auf die experimentale Bestimmung der specif. Wärme einer grösseren Anzahl starrer organischer Ver-

bindungen eingegangen sein, sofern es nicht einladend ist, um weniger Bestimmungen Willen den Apparat herzurichten und sich auf die Benutzung desselben wieder einzuüben. Aber die Verhältnisse sind für mich in Heidelberg andere geworden, als diejenigen waren, welche mir bis 1864 in Giessen die Hingabe an experimentales Arbeiten ermöglichten. — Die Zahl derartiger Verbindungen, für welche die specif. Wärme bestimmt ist, ist immer noch eine kleine. Auch die jetzt so vielfach ausgeführten thermochemischen Untersuchungen haben meines Wissens wenig gebracht, was diese Zahl grösser werden lasse. Ich erinnere mich nur Einer starren organischen Verbindung, für welche anlässlich solcher Untersuchungen auch die specif. Wärme bestimmt worden ist. Das ist das Chloralhydrat $C_2HCl_3O + H_2O$ oder $C_2H_3Cl_3O_2$, für welches Berthelot (*Ann. chim. phys.*, 5^me^ *série*, *T.* XII, *p.* 539; 1877) aus Versuchen, bei welchen die starre Substanz in Wasser gelöst und der Lösungs-Wärmewirkung Rechnung getragen wurde, dieselbe = 0.206 zwischen 17 und 44° ableitete; sie berechnet sich nach dem vorher Gesagten zu 0.227.

Heidelberg, März 1886.

---

176. F. Canzoneri und G. Spica: Ueber die Condensation von Ammoniak mit Aceton und Mesityloxyd.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer jüngsten Mittheilung von C. Engler und P. Riehm [1]) »Ueber die Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak« erwähnen die Verfasser einiger Versuche, bei welchen sie mittelst Condensation von Ammoniak mit Mesityloxyd eine neue Base erhalten haben, die wahrscheinlich als trimethylirtes Pyridin aufzufassen sei. Wir möchten den Herren Verfassern bemerken, dass dieselben Versuche, mit vollständigeren Resultaten, von uns in einer Abhandlung unter dem Titel »Condensationen des Acetons und des Mesityloxyds mit den Amiden der Fettreihe« veröffentlicht worden sind. (Gaz. Chim. ital. XIV, 341.)

Palermo, Laboratorio di Chimica. März 1886.

[1]) Diese Berichte XIX, 40.

177. G. v. Knorre: Zur Kenntniss der Parawolframate.

(Eingegangen am 31. März.)

Bekanntlich kommen unter den sauren Wolframaten die Salze mit dem Verhältniss von Base zu Säure wie 3 : 7 oder wie 5 : 12 am häufigsten vor[1]). Lotz und Scheibler nehmen das Verhältniss 3 : 7 ($3R_2O : 7WO_3$), Laurent und Marignac das Verhältniss 5 : 12 ($5R_2O : 12WO_3$) an. Durch die Resultate der Analyse lässt sich nicht leicht entscheiden, ob die eine oder die andere Annahme die richtigere ist; z. B. berechnen sich für das Natriumparawolframat bei Annahme der Formel:

	$3Na_2O, 7WO_3 + 16H_2O$	$5Na_2O, 12WO_3 + 28aq.$
Na_2O	8.87	8.61 pCt.
WO_3	77.41	77.38 »
H_2O	13.72	14.01 »
	100.00	100.00 pCt.

Marignac[2]) fand bei der Zusammenstellung aller vorhandenen Analysen von Alkalisalzen das Verhältniss von Base zu Säure im Mittel wie 1 : 2.403 (5 : 12.015). Ferner fand Marignac, dass die entwässerten Natrium- und Kaliumparawolframate beim Schmelzen mit trockenem Natriumcarbonat 9.98 resp. 9.52 pCt. Kohlensäure austreiben.

	Berechnete Kohlensäuremenge für das Verhältniss 5 : 12	3 : 7	Gefunden
Natriumsalz	9.95	9.72	9.98 pCt.
Kaliumsalz	9.47	9.23	9.52 »

Dadurch erscheint die Annahme der Zusammensetzung $5R_2O : 12WO_3$ als gerechtfertigter, aber immerhin wären noch weitere Beweise wünschenswerth, zumal es auch bei den analogen Salzen des Molybdäns noch nicht festgestellt ist, welches Verhältniss das richtigere ist.

Ich habe bereits früher versucht, die beim Schmelzen des Natriumparawolframats entstehenden Zersetzungsproducte (Na_2WO_4 und $Na_2W_4O_{13}$) quantitativ zu ermitteln, um daraus einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des Parawolframats zu machen, fand jedoch, dass beim Extrahiren mit Wasser das Natriumtetrawolframat allmählich in Lösung ging und daher eine Trennung der Zersetzungs-

---

[1]) Laurent's sog. Parawolfromate: die Bezeichnung ist aus Bequemlichkeitsrücksichten in dieser Arbeit beibehalten.

[2]) Ann. chim. phys. [3], 69, 41.

producte und somit auch eine Entscheidung über die Zusammensetzung der Parawolframate nicht möglich sei[1]).

Durch längeres Erhitzen von Natriumparawolframat mit Wasser entsteht wahrscheinlich das normale Salz und das Metawolframat[2]), da sich aber beim Stehen aus den Zersetzungsproducten die ursprüngliche Verbindung allmählich wieder rückbildet, so lassen sich dieselben nicht von einander trennen. Ich glaubte früher die Trennung durch Hinzufügen von überschüssigem Chlorbaryum bewirken zu können[3]); wegen der Rückbildung des Parawolframats fällt indessen Baryumparawolframat ($Ba_3W_7O_{24} + 16\,aq.$)[4]) aus. Diese Verbindung wird durch Erhitzen mit Wasser nicht zersetzt, denn selbst als sie 7 Stunden mit Wasser im zugeschmolzenen, schwer schmelzbaren Glasrohre auf 150—160° erhitzt wurde, war nach dem Erkalten keine Spur von Baryummetawolframat in der Flüssigkeit nachzuweisen. Deshalb lässt sich auch auf diesem Wege eine Entscheidung über die Zusammensetzung der Parawolframate nicht treffen.

Schliesslich hoffte ich durch ein eingehendes Studium der Doppelsalze der Wolframsäure definitiv darüber entscheiden zu können, ob das Verhältniss von Base zu Säure wie 3 : 7 oder 5 : 12 das richtigere ist. Zwar sind bereits (namentlich von Lotz und Marignac) einige Doppelsalze dargestellt und beschrieben worden, aber eine eingehendere Untersuchung fehlte noch.

Theoretisch könnte man bei der Zusammensetzung der Parawolframate

$3R_2O : 7WO_3$	$5R_2O . 12WO_3$

folgende Doppelsalze erwarten (R und R' seien zwei verschiedene einwerthige Metalle):

$(R_2O . 2R'_2O) : 7WO_3$

$(R_2O . 4R'_2O) : 12WO_3$

$(2R_2O . 3R'_2O) : 12WO_3$.

Indessen muss darauf hingewiesen werden, dass die analytischen Ergebnisse bei den Doppelsalzen insofern keinen durchaus sicheren Anhalt für die Zusammensetzung der Parawolframate liefern, als letztere sich in wässeriger Lösung leicht zersetzen. Man könnte sich übrigens die Doppelsalze auch in folgender Weise zusammengesetzt denken:

$$m\,(3R_2O, 7WO_3) + n\,(3R'_2O, 7WO_3)$$

oder

$$m\,(5R_2O, 12WO_3) + n\,(2R'_2O, 12WO_3);$$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 27, 72—76.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 27, 76 und diese Berichte XVIII, 2362.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 27, 77.
[4]) Diese Berichte XVIII, 326.

dann liesse sich ebenfalls kein Schluss über die Constitution der Parawolframate ziehen.

Im Folgenden seien die Ergebnisse der Untersuchung über einige Doppelsalze (und Parawolframate) angeführt.

Ammonium-Natriumparawolframat.

Marignac [1]) beschreibt zwei Doppelsalze von der Zusammensetzung $5(^1/_4 Na_2O : ^3/_4 Am_2O)$, $12WO_3 + 12H_2O$ und $(2Na_2O, 3Am_2O)$: $12WO_3 + 15H_2O$ und Lotz [2]) zwei solche von der Zusammensetzung $(Na_2O, 2Am_2O) : 7WO_3$ [3]) und $\left.\begin{matrix} Na_6W_7O_{24} \\ 4Am_6W_7O_{24} \end{matrix}\right\} + 14aq.$ Meine Untersuchungen stimmen mit denjenigen von Lotz darin überein, dass auch ich zwei Doppelsalze erhielt, in welchen sich Ammonium und Natrium wie 1 : 2 und wie 1 : 4 verhielten.

Ersteres Salz erhielt Lotz durch Vermischen warmer, concentrirter Lösungen von Natriumwolframat ($Na_2WO_4 + 2aq.$) und von Chlorammonium in dem Verhältniss, dass auf 1 Molekül $Na_2WO_4 + 2aq.$ 2 Moleküle AmCl kamen; die erhaltenen Krystalle wurden nach dem Entfernen der Mutterlauge umkrystallisirt und getrocknet. Die analytischen Ergebnisse der von mir auf diese Weise hergestellten Verbindung sind sub II angeführt.

Ganz dasselbe Salz erhielt ich auch durch Umsetzung von 1 Mol. Natriumparawolframat ($Na_6W_7O_{24} + 16aq.$) mit 2 Molekülen Chlorammonium bei etwa 70° (Analyse siehe sub I); es scheiden sich perlmutterglänzende, weisse Schuppen aus, ohne dass eine Ammoniakentwickelung wahrnehmbar wäre, während dies bei der ersten Darstellungsweise der Fall ist. Das Verhältniss von Natriumoxyd zu Ammoniumoxyd wurde sub I sehr annähernd wie 1 : 2 (1 : 1.92) gefunden. Die analytischen Ergebnisse führen zu der Formel

$$(Na_2O, 2Am_2O).\ 7WO_3 + 9H_2O.$$

	Berechnet		I.	Gefunden II.		III. (Lotz)	IV. (Marignac)	
Na_2O	62	3.18	3.28	—	—	—	3.63	pCt.
$2Am_2O$	104	5.33	5.25	5.24	5.15	—	5.07	»
$7WO_3$	1624	83.19	83.50	—	—	83.57	83.19	»
$9H_2O$	162	8.30	8.05	8.44	—	—	—	»
	1952	100.00	100.08					

[1]) Ann. chim. phys. [3], 69, 53.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 91, 56.

[3]) Dieses Salz enthielt Kieselsäure und die analytischen Ergebnisse stimmen theilweise nur mangelhaft mit den theoretisch berechneten Zahlen überein.

Lotz fand den Ammoniakgehalt in seinem (kieselsäurehaltigen) Salze um etwa 1 pCt. zu hoch; Marignac's Zahlen (IV), aus welchen er für das Salz die Zusammensetzung $(2Na_2O, 3Am_2O)\ 12WO_3 + 15H_2O$ folgert, stimmen auch auf die obige Formel ziemlich gut.

Das zweite Doppelsalz erhielt ich ebenfalls auf die von Lotz angegebene Weise, nämlich durch Eintragen einer siedenden Lösung von 1 Molekül Natriumwolframat ($Na_2WO_4 + 2$ aq.) in eine Lösung von 4 Molekülen Chlorammonium; unter starker Ammoniakentwicklung scheiden sich perlmutterglänzende Schuppen ab, welche abgesaugt, umkrystallisirt und an der Luft getrocknet wurden. Aus den Resultaten der Analyse ergiebt sich für das Salz die Zusammensetzung $(Na_2O, 4Am_2O), 12WO_3 + 13H_2O$.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III. (Lotz)	IV. (Marignac)	V. (Gibbs)	
Na_2O	62	1.89	2.38	2.13	—	2.21	—	pCt.
$4Am_2O$	208	6.33	6.41	6.33	6.32	6.07	6.18	»
$12WO_3$	2784	84.67	84.45	84.24	84.48	84.57	84.46	»
$13H_2O$	234	7.11	7.26	7.34	—	—	7.42	»
	3288	100.00	100.50	100.04				
Glühverlust		13.44	13.67	13.67	13.64	—	13.60	»

Die sub III und IV angeführten Resultate von Lotz und Marignac, aus welchen dieselben andere Formeln herleiten, stehen mit der obigen Formel genügend in Einklang.

Neuerdings hat Wolcott Gibbs [1]) gelegentlich seiner Untersuchungen über zusammengesetzte unorganische Säuren zwei Natriumammoniumparawolframate zufällig erhalten, welchen er die Zusammensetzung Na_2O, $4Am_2O$, $12WO_3 + 14$ aq. und $3Na_2O$, $4Am_2O$, $16WO_3 + 18$ aq. beilegt.

Das erstere Salz erhielt Gibbs, als syrupartige Phosphorsäure und absoluter Alkohol eine halbe Stunde auf 80° erwärmt, nach 24 Stunden mit überschüssigem Ammoniak in kleinen Antheilen unter Abkühlung versetzt und sodann in eine Auflösung von Natriumparawolframat gegossen wurde. Nach kurzer Zeit schied sich das Salz in glänzenden, kleinen Schuppen aus; die Analyse ergab die sub V angeführten Ergebnisse. Demnach ist das Doppelsalz mit dem von mir beschriebenen identisch (für Na_2O, $4Am_2O$, $12WO_3 + 14H_2O$ berechnen sich übrigens Zahlen, die mit den obigen sehr nahe übereinstimmen, nämlich 1.87 pCt. Na_2O, 6.29 pCt. Am_2O, 84.22 pCt. WO_3 und 7.62 pCt. H_2O; Glühverlust 13.91 pCt.).

[1]) Amer. chem. Journ., Bd. 7, S. 236—238; vergl. auch das Referat, diese Berichte XIX, 55.

Das zweite Salz erhielt Gibbs bei dem Versuche Glycerophosphowolframate darzustellen. Der beim Erhitzen von gepulverter glasiger Phosphorsäure mit Glycerin erhaltene Syrup wurde nach mehrtägigem Stehen mit Ammoniak neutralisirt und in eine heisse Lösung von Natriumparawolframat gegossen; dabei fiel das Salz in weissen Schuppen aus.

Dasselbe lässt sich übrigens auch als ein vom Natriumparawolframat (5 : 12) abzuleitendes Doppelsalz auffassen, nämlich als $(2Na_2O, 3Am_2O), 12WO_3 + 13H_2O$.

	Berechnet für $3Na_2O, 4Am_2O, 16WO_3 + 18H_2O$	Berechnet für $2Na_2O, 3Am_2O), 12WO_3 + 13H_2O$	Gibbs fand:
Na_2O	4.20	3.76	— pCt.
Am_2O	4.70	4.73	4.69 »
WO_3	83.79	84.41	83.94 »
H_2O	7.31	7.10	7.32 »
	100.00	100.00	

Zink-Natriumparawolframat.

Trägt man in die siedende Lösung von Natriumparawolframat eine gleichfalls siedende Lösung von Zinksulfat (auf 1 Molekül $Na_6W_7O_{24} + 16$ aq. etwa zwei Moleküle $ZnSO_4 + 7H_2O$), so erhält man nach dem Erkalten ein in weissen Nädelchen krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $(Na_2O, 2ZnO), 7WO_3 + 15$ aq. (das Verhältniss von Na_2O zu ZnO wurde wie 1 : 1.98 gefunden). Nach dem Eintragen der Zinksulfatlösung darf das Sieden nicht weiter fortgesetzt werden, weil sonst leicht sämmtliche Wolframsäure in Metawolframsäure übergeht.

	Berechnet		Gefunden
Na_2O	62	2.92	2.98 pCt.
$2ZnO$	162	7.65	7.66 »
$7WO_3$	1624	76.68	76.71 »
$15H_2O$	270	12.75	12.77 »
	2118	100.00	100.12 pCt.

In kaltem Wasser ist das Salz schwer, in heissem etwas löslich; von Mineralsäuren wird es leicht zersetzt, nach vorherigem Glühen dagegen nur schwer angegriffen. Die Zusammensetzung dieses Salzes lässt sich bei Annahme des Verhältnisses von Base zu Säure wie 5 : 12 nur durch eine weit complicirtere Formel, nämlich durch $\left.\begin{matrix}5Na_2O, 12WO_3\\2(5ZnO, 12WO_4)\end{matrix}\right\}$ + 74 aq. wiedergeben. Lotz [1]) beschreibt bereits

[1]) Ann. Chem. Pharm. 91, 62.

ein ganz analog zusammengesetztes Zinkammoniumparawolframat: (Am_2O, 2ZnO, $7WO_3$ + 13 aq.).

Erhitzt man die Lösungen bei der Darstellung des Doppelsalzes nicht auf Siedhitze, sondern nur auf etwa 60°, so erhält man eine Verbindung mit höherem Wassergehalt; die Ausbeute ist in diesem Fall eine viel bessere, da bei der niederen Temperatur nicht so viel Metawolframat entsteht. Die Analysen führen zu der Formel: (Na_2O, 2ZnO), $7WO_3$ + 21 aq.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.		
Na_2O	62	2.78	2.32	2.65	—	pCt.
2ZnO	162	7.28	7.35	7.00	7.31	»
$7WO_3$	1624	72.95	73.53	73.31	—	»
$21H_2O$	378	16.99	16.94	17.08	—	»
	2226	100.00	100.14	100.04		

Cadmium-Natriumparawolframat.

Es wurden die auf etwa 80° erwärmten Lösungen von Natriumparawolframat und Cadmiumsulfat in dem Verhältniss gemischt, dass auf 1 Mol. $Na_6W_7O_{24}$ + 16 aq. 1 Mol. Cadmiumsulfat kam.

Es schied sich ein weisser, krystallinischer, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag aus; in der Mutterlauge konnte kein Cadmium nachgewiesen werden. Nach dem Glühen ist das Salz grauweiss gefärbt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung (Na_2O, 2CdO)$7WO_3$ + $18H_2O$.

	Berechnet		Gefunden
Na_2O	62	2.77	2.86
2CdO	224	10.03	9.82
$7WO_3$	1624	72.69	72.61
$18H_2O$	324	14.51	14.60
	2234	100.00	99.89

Lotz [1]) beschreibt ein Ammonium-Cadmiumdoppelsalz, in welchem das Verhältniss von Am_2O : CdO wie 1 : 4 ist und welchem er die Formel 3 ($^1/_5$ Am_2O, $^4/_5$ CdO) : $7WO_3$ + $7H_2O$ beigelegt [die einfachere Formel (Am_2O, 4CdO), $12WO_3$ + $12H_2O$ stimmt mit den analytischen Ergebnissen nicht genügend überein].

Magnesiumparawolframat.

Fügt man eine Lösung von Natriumparawolframat in eine Lösung von überschüssigem Magnesiumsulfat (auf 1 Mol. $Na_6W_7O_{24}$ + 16 aq.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 91, 63.

mehr als 3 Mol. $MgSO_4 + 7H_2O$), so erhält man nach einiger Zeit und nachdem die Lösung durch Abdampfen stark concentrirt ist, ein krystallinisches, weisses undurchsichtiges Salz, welches in kaltem Wasser schwer, in siedendem in nicht unbeträchtlicher Menge löslich ist, durch Säuren leicht zersetzt wird und welchem die Zusammensetzung $3MgO, 7WO_3 + 24H_2O$ zukommt.

	Berechnet		Gefunden				
			I.			II.	
$3MgO$	120	5.51	—	—	5.78	—	5.80
$7WO_3$	1624	74.63	74.32	—	74.37	74.31	—
$24H_2O$	432	19.86	20.06	20.04	20.04	—	20.17
	2176	100.00			100.19		

Magnesium-Natriumparawolframat.

Die auf etwa 70° erwärmten Lösungen von 20 g Natriumparawolframat in 15 ccm Wasser und von 2.3 g Magnesiumsulfat in 10 ccm Wasser (auf 1 Mol. $Na_6W_7O_{24} + 16$ aq. etwa 1 Mol. $MgSO_4 + 7H_2O$) wurden gemischt; das zuerst auskrystallisirende Salz enthielt nur 0.4 pCt. Magnesiumoxyd und erwies sich als ein durch wenig Magnesium verunreinigtes Natriumparawolframat (gefunden 14.10 pCt. Wasser und 77.36 pCt. Wolframsäure, berechnet 14.01 pCt. resp. 77.38 pCt.). Die darauf ausgeschiedene weisse Krystallmasse wurde mit siedendem Wasser behandelt, um etwa beigemengtes Natriumparawolframat zu entfernen; der lufttrockene Rückstand besass die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}Na_6W_7O_{24}\\Mg_3W_7O_{24}\end{matrix}\right\} + 33H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden
$3MgO$	120	2.90	3.17
$3Na_2O$	186	4.48	—
$14WO_3$	3248	78.30	78.39
$33H_2O$	594	14.32	14.38
	4148	100.00	

Ob bei der Umsetzung von 1 Mol. $Na_6W_7O_{24} + 16$ aq. mit 2 Mol. $MgSO_4 + 7H_2O$ ein Doppelsalz mit dem Verhältniss von Natrium zu Magnesium wie 1 : 2 entsteht, habe ich nicht untersucht. Lotz [1]) beschreibt ein Ammonium-Magnesiumparawolframat von der Zusammensetzung $Am_2O, 2MgO, 7WO_3 + 10H_2O$ und Marignac [2]) ein solches mit der Formel $(2Am_2O, 3MgO)\,12WO_3 + 24H_2O$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 91, 61.
[2]) Ann. chim. phys. [3], 69, 58.

Mangan-Natriumparawolframat.

Es wurden auf etwa 70° erwärmte Lösungen von Natriumparawolframat und Mangansulfat in dem Verhältniss gemischt, dass auf 1 Mol. $Na_6W_7O_{24} + 16aq.$ ungefähr 1 Mol. $MnSO_4$ kam. Es schied sich ein weisses, resp. schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Salz aus (der grösste Theil erst nach dem Erkalten). Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht annäherungsweise der Formel:

$$\left.\begin{matrix}Na_6W_7O_{24}\\Mn_3W_7O_{24}\end{matrix}\right\} + 36aq.$$

	Berechnet		Gefunden	
$3Na_2O$	186	4.33	—	4.51
$3MnO$	213	4.96	4.31	4.25
$14WO_3$	3248	75.62	75.83	75.85
$36H_2O$	648	15.09	15.58	15.69
	4295	100.00		100.30

Kupfer-Natriumparawolframat.

Lösungen von Natriumparawolframt und Kupfersulfat von etwa 70° wurden in dem Verhältniss gemischt, dass auf 1 Mol. $Na_6W_7O_{24} + 16aq.$ 1 Mol. $CuSO_4 + 5aq.$ kam. Es entstand ein grünlicher, krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung annäherungsweise durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}Na_6W_7O_{24}\\Cu_3W_7O_{24}\end{matrix}\right\} + 32H_2O$$

wiedergegeben wird.

	Berechnet		Gefunden
$3Na_2O$	186	4.38	—
$3CuO$	238.5	5.61	5.12
$14WO_3$	3248	76.45	76.54
$32H_2O$	576	13.56	13.62
	4248.5	100.00	

Wendet man bei der Umsetzung Kupfervitriol im Ueberschuss an (auf 1 Mol. $Na_6W_7O_{24} + 16aq.$ mehr als 3 Mol. $CuSO_4 + 5aq.$), so erhält man einen hellblauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher aus Kupferparawolframat von der Zusammensetzung $3CuO, 7WO_3 + 19H_2O$ besteht.

Ausser den hier beschriebenen Doppelsalzen sind noch folgende bekannt:

$$\left.\begin{matrix}Na_2O, 4K_2O, 12WO_3 + 15H_2O\\5(^8/_{11}Na_2O, ^3/_{11}K_2O), 12WO_3 + 25H_2O\end{matrix}\right\} \text{Marignac}$$

und.

$$3Na_2O, 2BaO, 12WO_3 + 24H_2O \text{ (Scheibler).}$$

Ueberblickt man die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche indessen durchaus keinen Anspruch darauf machen kann das Thema erschöpfend zu behandeln, so lässt sich aus denselben kein Anhalt dafür gewinnen, ob das Verhältniss von Base zu Säure 3 : 7 oder 5 : 12 das richtigere ist; die Doppelsalze mit dem Verhältniss der Basen von 1 : 2 würden für die Formel $3R_2O, 7WO_3$, diejenigen mit dem Verhältniss der Basen von 1 : 4 (und 2 : 3) für die Formel $5R_2O, 12WO_3$ sprechen.

Vielleicht existiren in der That zwei Modificationen der Parawolframate, welchen die Formeln $3R_2O : 7WO_3$ und $5R_2O : 12WO_3$ zukommen. Marignac nimmt für das gewöhnliche Natriumparawolframat die Zusammensetzung $5Na_2O, 12WO_3 + 28aq$ an; erhitzt man die übersättigte Lösung dieses Salzes einige Zeit zum Sieden und lässt dann freiwillig an der Luft verdunsten, so erhält man neben vielem gewöhnlichen Parawolframat auch eine in länglichen Prismen krystallisirende Verbindung, welcher nach Marignac die Zusammensetzung $3Na_2O, 7WO_3 + 21H_2O$ zukommt. Dieses Salz ist in Wasser viel leichter löslich, als das gewöhnliche Natriumsalz, zersetzt sich aber beim Umkrystallisiren unter Rückbildung des letzteren.

Berlin, anorganisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.

---

178. E. Steiger: Ueber das dextrinartige Kohlehydrat der Samen von Lupinus luteus.

(Eingegangen am 2. April.)

Durch die Arbeiten von Ad. Baeyer [1]) und von Eichhorn [2]) ist nachgewiesen worden, dass in den Lupinensamen eine in verdünntem Alkohol lösliche, dextrinartige Substanz sich vorfindet, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts dreht und bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren in einen Zucker übergeführt wird, der alkalische Kupferlösung reducirt. Da von den genannten Forschern eine eingehende chemische Untersuchung dieser Substanz nicht ausgeführt wurde, so habe ich eine solche auf Veranlassung von Prof. E. Schulze unternommen und erlaube mir im Folgenden über die Resultate derselben kurz zu berichten. Eine ausführliche Publication soll später an anderem Orte erfolgen.

[1]) Landw. Versuchsstationen IX, 168 und XIV, 164.
[2]) Ebend. IX, 275.

Zur Gewinnung des Kohlehydrats wurden die entschälten und gemahlenen Lupinensamen mit 80procentigem Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug zur Entfernung der freien organischen Säuren mit Bleioxydhydrat versetzt, dann filtrirt und der Destillation unterworfen. Den Destillationsrückstand verdünnte ich mit Wasser, versetzte die Flüssigkeit mit Gerbsäure, so lange noch ein Niederschlag entstand, dann ohne zu filtriren mit Bleizucker (zur Entfernung der überschüssigen Gerbsäure); hierauf wurde filtrirt und das ablaufende schwach gelbgefärbte Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom Blei befreite essigsaure Flüssigkeit wurde sodann mit verdünnter Natronlauge sorgfältig neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft und nach dem Erkalten mit 95-procentigem Alkohol versetzt, worauf das Kohlehydrat ausfiel und sich als zähe gelbliche Masse am Boden des Versuchsgefässes ansammelte.

Das so dargestellte Präparat war noch verunreinigt durch stickstoffhaltige Substanzen und konnte von denselben durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederausfällen durch Alkohol nicht vollständig befreit werden. Als vortreffliches Reinigungsmittel erwies sich Phosphorwolframsäure. Die wässrige Lösung des stickstoffhaltigen Präparates wurde mit diesem Reagens in schwachem Ueberschusse versetzt, der entstandene, nicht sehr bedeutende Niederschlag abfiltrirt, die überschüssige Phosphorwolframsäure durch Barytlauge entfernt und in das vom Barytniederschlage ablaufende Filtrat zur Beseitigung des Baryums ein Kohlensäurestrom eingeleitet; nachdem nochmals filtrirt worden war, resultirte eine wasserhelle Flüssigkeit, welche nun das gereinigte Kohlehydrat enthielt; dieselbe wurde zur Syrupconsistenz eingedampft und daraus das Kohlehydrat anfänglich durch 95procentigen und nach dem Wiederauflösen in wenig Wasser durch absoluten Alkohol abgeschieden. Das so dargestellte Präparat war ganz frei von Stickstoff, enthielt dagegen noch etwas Asche.

Getrocknet über Schwefelsäure stellte es ein schön weisses, hygroskopisches Pulver dar, in Wasser in allen Verhältnissen löslich; in heissem Weingeist ist es nach Massgabe des Wassergehaltes löslich, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol und Aether. Jod erzeugt in seiner wässrigen Lösung keinerlei Färbung. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$ [1]).

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	44.44	44.14	44.32	pCt.
H	6.17	6.49	6.36	»
O	49.39	—	—	»

[1]) Die bei der Analyse erhaltenen Ergebnisse sind auf aschenfreie Substanz berechnet worden.

Es ist stark rechtsdrehend; für eine 10procentige Lösung wurde $[\alpha]_D = +148.7$ gefunden.

Durch Diastase wird dasselbe nicht verändert. Beim Kochen mit starker Salpetersäure liefert es Schleimsäure; mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung von der empirischen Formel:

$$C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3.$$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	50.00	49.80	49.73	pCt.
H	5.55	5.59	5.90	»
O	44.45	—	—	»

Von Interesse ist die Thatsache, dass das Kohlehydrat beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht Glycose, sondern einen Zucker liefert, der mit der Galactose aus Milchzucker (Lactobiose) identisch ist. Derselbe wurde krystallisirt erhalten und identificirt durch Untersuchung der Phenylhydrazinverbindung, des Drehungsvermögens und der Oxydationsproducte, welche mit Brom entstehen.

Kohlehydrate, welche beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren Galactose geben, sind bis jetzt nur in geringer Zahl aus Pflanzen isolirt worden.

A. Müntz[1]) hat eine solche Substanz aus Luzernensamen dargestellt und »la galactine« genannt. Dieser Körper ist ohne Zweifel dem von mir untersuchten sehr ähnlich; er besitzt die gleiche chemische Zusammensetzung, giebt mit Säuren die nämlichen Zersetzungsproducte und unterscheidet sich nur durch sein geringeres Rotationsvermögen (Müntz fand $[\alpha]_D = +84.6$. Ich habe mir deshalb die Frage vorgelegt, ob das von mir dargestellte Kohlehydrat nicht als β-Galactin zu bezeichnen sei; im Hinblick auf die von C. Scheibler[2]) für die dextrinartigen Kohlehydrate vorgeschlagene Nomenclatur zog ich es aber vor, ihm den Namen β-Galactan beizulegen (demzufolge von nun an das Galactin Müntz's als α-Galactan zu bezeichnen wäre).

R. W. Bauer[3]) versuchte, das Galactan Müntz's aus der im Handel vorkommenden Pflanzengallerte Agar-Agar zu isoliren, ohne dass jedoch seine Versuche von dem gewünschten Erfolge begleitet waren. Das von Bauer dargestellte Kohlehydrat konnte nicht auf sein Rotationsvermögen geprüft werden, indem dasselbe beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung gelatinirt und für das Polarisationsinstrument opak wurde. Bauer glaubt, dass wir in Agar-Agar eine

---

[1]) Compt. rend. 94, 454.

[2]) Neue Ztschr. f. R.-Z.-Ind. 8, 277; sowie im Auszug Chem. Centralbl. [3] XIII, 485.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 30, 382.

andere physikalische Modification galactinartiger Materie als das Galactan Müntz's vor uns haben.

Vor Kurzem ist von A. Meyer[1]) ein von ihm Lactosin genanntes Kohlehydrat aus den Wurzeln von Silene vulgaris gewonnen worden. Diese Substanz unterscheidet sich von β-Galactan namentlich durch die Eigenschaft, nach längerem Kochen mit 80 procentigem Alkohol Krystalle zu bilden, was ich beim β-Galactan nicht zu erreichen vermocht habe; dann auch durch die Eigenschaft, bei der Inversion mit verdünnten Säuren neben Galactose (einen bis jetzt noch nicht näher untersuchten) optisch indifferenten Zucker zu geben. Demnach kann das Lactosin wohl mit Sicherheit als verschieden von dem β-Galactan angesehen werden.

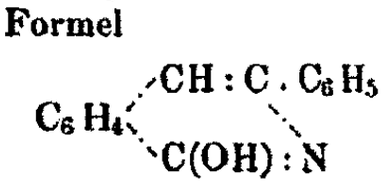
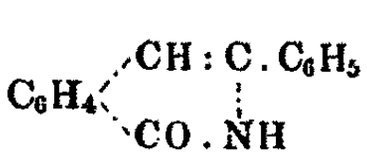
Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

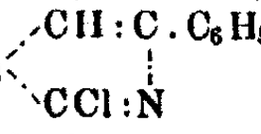
---

179. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Phenylisochinolins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXIV; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Constitution des Isobenzalphtalimidins. In der vorigen Mittheilung[2]) wurde die Frage discutirt, ob dem Isobenzalphtalimidin die Formel


(I) oder

(II)

zu geben sei. Gegen die Auffassung als ein Phenyloxyisochinolin (Formel I) liess sich einwenden, dass die Verbindung im Gegensatze zum Oxychinolin, welches mit Alkalien salzartige Derivate liefert, keinen sauren Charakter trägt. Weiterhin wurde bemerkt, dass die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Isobenzalphtalimidin, welche zum (3)Phenyl-(1)chlorisochinolin,  , führt, sich gleich gut unter Benutzung der einen wie der anderen Formel verstehen lässt; denn unter Annahme von I findet Ersatz von Hydroxyl

[1]) Diese Berichte XVII, 685.
[2]) Gabriel, diese Berichte XVIII, 3474.

durch Chlor statt, unter Annahme von II bildet sich aus dem Atomcomplex ···CO.NH··· zunächst die Gruppe ···CCl_2.NH···, welche darnach unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in ···CCl:N··· übergeht.

Nun zeigte sich aber, als man neuerdings grössere Mengen von trockenem Isobenzalphtalimidin und Phosphoroxychlorid bei 100° auf einander wirken liess, beim Oeffnen des erkalteten Digestionsrohres nicht der mindeste Druck von Salzsäuregas; darnach erschien es, als müsse man die aus dem oben angegebenen Grunde bevorzugte Formel II verwerfen, welche ja verlangt, dass bei der Reaction Salzsäure entwickelt wird.

Allein dieser Widerspruch wurde beseitigt durch die Beobachtung, dass das Phenylchlorisochinolin die Fähigkeit besitzt, Salzsäure zu binden; es ist nämlich eine äufserst schwache Base, welche sich erst in einem grossen Ueberschusse concentrirter, heisser Salzsäure löst, aus dieser Lösung durch Wasser unverändert ausfällt, dagegen durch stark saure Platinchloridlösung als ein in röthlich-weissen Nadeln krystallisirendes Platinsalz abgeschieden wird; letzteres zerfällt durch Wasser bereits unter Abscheidung der Base und musste daher zur Analyse mit concentrirter Salzsäure gewaschen werden. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben ein Atomverhältniss von Pt:Cl = 1:10, zeigen also, dass kein normales Salz vorliegt. Die Verbindung soll noch genauer untersucht werden.

Verhalten des Isobenzalphtalimidins gegen salpetrige Säure.

Isobenzalphtalimidin besitzt in gewisser Hinsicht eine ähnliche Constitution wie Benzylidenphtalid und Benzalphtalimidin; da nun die beiden letzteren Verbindungen durch salpetrige Säure leicht in eigenartige Nitroverbindungen übergehen [1]), so wurde Isobenzalphtalimidin der Einwirkung des nämlichen Agens unterworfen.

Zu dem Ende löste man 1 Theil Isobenzalphtalimidin in 8 Theilen heissem Eisessig und leitete durch die erkaltete Lösung salpetrige Säure bis zur Grünfärbung; die Flüssigkeit erwärmte sich dabei merklich und erstarrte nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei (6 Theile), den man abfiltrirte und mit Alkohol wusch; aus der Mutterlauge wurden durch Zusatz von Wasser noch etwa 1.5 Theile der nämlichen Substanz in weniger reinem Zustand abgeschieden. Der Körper schiesst aus siedendem Alkohol, worin er schwer löslich, in kleinen, gelben, derben Krystallen an, löst sich leicht in siedendem Eisessig, wenig in Aether und kaltem, besser in heissem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und nicht merklich in Ligroïn; er beginnt

[1]) Gabriel, diese Berichte XVIII, 1251 und 2436 ff.

bei etwa 225° zu sintern und schmilzt unter schwacher Gasentwickelung und Bräunung um 245°, giebt mit heisser Natronlauge eine rothgelbe Lösung, welche, wenn eine genügende Menge Natron vorhanden, beim Erkalten ein Natronsalz in haarfeinen, gelben Nadeln abscheidet. Den Analysen zufolge liegt eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{10}N_2O_3$ vor:

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$		Gefunden
C	67.67	67.67 pCt.
H	3.76	3.98 »
N	10.53	10.67 »

Die Entstehung der vorliegenden Verbindung lässt sich nach Maassgabe der früher geschilderten Beobachtungen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\ CO.NH\end{cases} + N_2O_4 = C_6H_4\begin{cases}CH(NO_2).C(NO_2).C_6H_5\\ CO.NH\end{cases}$$

$$= HNO_2 + C_6H_4\begin{cases}C(NO_2):C.C_6H_5\\ CO.NH.\end{cases}$$

Die leichte Löslichkeit des hiernach als

Nitroisobenzalphtalimidin

zu bezeichnenden Körpers in Alkali macht es jedoch wahrscheinlich, dass der Complex ---CO.NH--- in die Gruppe ---C(OH):N--- übergegangen ist, dass also die Nitroverbindung aufzufassen ist als

(3, 1, 4) Phenyloxynitroisochinolin, $C_6H_4\begin{cases}C(NO_2):C.C_6H_5\\ C(OH):N.\end{cases}$

Die Natriumverbindung des Nitrokörpers (s. o.) ist zu leicht in Wasser und Alkohol löslich, als dass eine Reindarstellung ohne Anwendung sehr grosser Mengen Substanz ausführbar wäre; man führte desshalb das Salz direct in ein entsprechendes alkylirtes Derivat über und zwar in folgender Weise.

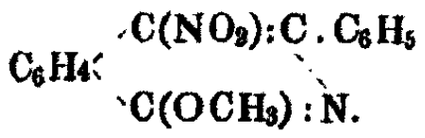
Eine Mischung von 1 g Nitrokörper, 1 g Kali, etwa 10 ccm Methylalkohol und etwa 4 g Jodmethyl wurde in ein Digestionsrohr gebracht und die rothgelbe Lösung, welche einen ebenso gefärbten Bodensatz enthielt, 2 Stunden auf 100° erhitzt. Die resultirende gelbe Lösung, welche zunächst Jodkalium und dann blättrige Krystalle ausfallen lässt, wurde eingedampft, mit Wasser versetzt, die ausgeschiedenen gelben Krystalle mit siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem sich beim Erkalten schwefelgelbe, platte Krystalle absetzten. Selbige schmelzen bei 167—169°, sind mässig löslich in heissem Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, heissem Eisessig, ferner in Aether, schwach in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und nicht in Alkalien.

Die Analyse

Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C	68.57	68.24 pCt.
H	4.29	4.37 »

lässt erkennen, dass eine monomethylirte Verbindung vorliegt, welche unter Benutzung der zuletzt vorgeschlagenen Formel der Nitroverbindung zu bezeichnen ist als:

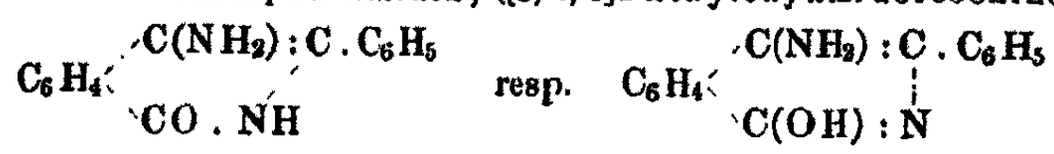
(3, 1, 4) Phenylmethoxynitroisochinolin,



Reduction des Nitroisobenzalphtalimidins. Nitroisobenzalphtalimidin unterscheidet sich bei der Reduction von seinem Isomeren, dem Nitrobenzalphtalimidin; während nämlich letzteres durch Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor die Nitrogruppe völlig verliert[1]) und in Benzylphtalimidin übergeht, erhält man, wie folgender Versuch lehrt, aus dem Isokörper die entsprechende Amidoverbindung.

1 Theil Nitroisobenzalphtalimidin wird mit 1 Theil rothem Phosphor und 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht; die Masse schäumt zunächst stark und sinkt dann bald zu einem dicken Brei zusammen. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, löst das Filter mit siedendem Alkohol, engt die vom Phosphor abfiltrirte Lösung auf ein kleines Volumen ein, übersättigt sie mit Ammoniak und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu: es scheiden sich kuglige, aus feinen, gelben Nadeln bestehende Krystalle ab, welche einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bei 180° zu sintern beginnen, um 190° schmelzen und nach Maassgabe der Analysen als

Amidoisobenzalphtalimidin, ([3, 1, 4]Phenyloxyamidoisochinolin)



anzusprechen sind:

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$	Gefunden I.	II.	
C	76.27	76.64	—	pCt.
H	5.09	5.12	—	»
N	11.86	—	11.51	»

[1]) Diese Berichte XVIII, 2445.

Die Substanz löst sich leicht in Eisessig und heissem Alkohol, mässig in heissem Benzol, schwer in Chloroform und Aether, spurenweise in Schwefelkohlenstoff, nicht merklich in Ligroïn. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht die Substanz mit gelber Farbe in Lösung.

Nitroisobenzalphtalimidin und Phosphoroxychlorid. In seinem Verhalten gegen Phosphoroxychlorid zeigt Isobenzalphtalimidin völlige Analogie mit seiner oben erwähnten Nitroverbindung. Kocht man nämlich letztere mit der 3 fachen Menge Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler, indem man zweckmässig kleine Mengen Phosphorpentachlorid hinzufügt, so entsteht bald (¼ Stunde) eine klare Lösung; selbige wird in gekühlten Alkohol getröpfelt: aus der Flüssigkeit scheidet sich bald ein hellgelbes Krystallpulver aus, welches aus kurzen, derben, wohlausgebildeten Nadeln resp. Säulen besteht, bei 155—156° schmilzt, beim Erwärmen moschusähnlich riecht und ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heissem Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und spurenweis in Ligroïn löslich ist.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Werthen:

	Berechnet für $C_{15}H_9N_2O_2Cl$	Gefunden I.	II.
C	63.27	63.52	— pCt.
H	3.16	3.47	— »
Cl	12.48	—	12.53 »

Die Verbindung kann mithin

(3, 1, 4) Phenylchlornitroisochinolin.

$$C_6H_4 \begin{cases} C(NO_2) : C \cdot C_6H_5 \\ CCl : N \end{cases}$$

genannt werden; ihre Bildung verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{15}H_{10}N_2O_3 - OH + Cl = C_{15}H_9N_2O_2Cl.$$

Reduction des Phenylchlornitroisochinolins. Da frühere Versuche gelehrt haben, dass chlorirte Phenylisochinoline beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure dasjenige Chloratom gegen Wasserstoff austauschen, welches in der α-Stellung zum Stickstoff sich befindet, so war zu erwarten, dass auch das vorliegende Phenylchlornitroisochinolin bei analoger Behandlung ein chlorfreies Product liefern würde.

Ein Gemisch von gleichen Theilen des Chlornitrokörpers wird mit 5 Theilen Jodwasserstoffsäure gekocht, bis das auf der Oberfläche schwimmende Oel verschwunden ist. Nach ¾stündigem Kochen versetzt man die heisse Flüssigkeit mit siedendem Wasser, kocht, bis die gelbe Trübung verschwunden ist, und filtrirt dann heiss vom rothen Phosphor ab. Das Filtrat scheidet beim Erkalten ein gelbes

Krystallpulver aus, welches aus siedendem Alkohol in schön gelben, glitzernden Individuen (Analyse s. u.) anschiesst. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung der gelben Krystalle mit Natronlauge, so entsteht eine Emulsion, die beim Erkalten zu Kryställchen erstarrt. Letztere stellen, aus siedendem Petroleumäther umkrystallisirt, schwach gelbliche Blättchen und Nadelbüschel dar. Die Substanz hat die Formel:

$$C_{15}H_{12}N_2,$$

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$	Gefunden I.	II.	
C	81.82	81.45	—	pCt.
H	5.46	5.65	—	»
N	12.73	—	12.85	»,

schmilzt wenig über 100°, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, mässig in Aether und Ligroïn und leicht in Säuren; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit concentrirter Salzsäure versetzt ein Chlorhydrat in flachen Nadeln und mit Platinchlorid lange, orangerothe Nadeln eines Platinsalzes. Die weiter oben erwähnten gelben Krystalle stellen das Jodhydrat $C_{15}H_{12}N_2.HJ$ dar:

	Berechnet	Gefunden
J	36.49	36.36 pCt.

Die neue Verbindung ist mithin eine Base und zwar

(3, 4) Phenylamidoisochinolin,

dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

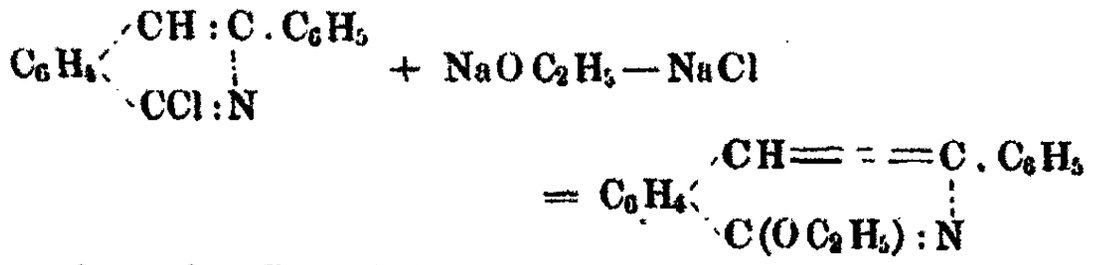
$$C_6H_4\begin{matrix}\cdot CNO_2 : C\,.\,C_6H_5\\ \cdot CCl \;:\; N\end{matrix} + H_2 - HCl - 2H_2O$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}\cdot C(NH_2) : C\,.\,C_6H_5\\ \cdot CH \;\;:\; N.\end{matrix}$$

(3, 1) Phenylchlorisochinolin (Schmelzp. 77—78°) gegen Natriumalkoholat. Die leichte Ersetzbarkeit des Chloratoms in der genannten Verbindung gegen Wasserstoff liess erwarten, dass auch ein Austausch gegen Oxyalkyl möglich sein werde. Zu dem Ende wurde 1.5 g der Chlorverbindung mit 10 ccm Alkohol, in welchem 0.2 g Natrium gelöst war, 1½ Stunden auf 100° erhitzt, die schwach bräunliche Lösung eingeengt, mit Wasser versetzt und die dabei ausfallende, ölige, bald erstarrende Masse abfiltrirt, gewaschen und aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt; die resultirenden flachen, farblosen Nadeln schmelzen bei 45—46° und haben die Formel $C_{17}H_{15}NO$.

	Berechnet	Gefunden
C	81.93	81.98 — pCt.
H	6.02	6.11 — »
N	5.62	— 5.78 »

sind also nach der Gleichung:



entstanden und stellen mithin

(3, 1) Phenyloxäthylisochinolin

dar. Die Verbindung wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; sie ist eine schwache Base, denn sie löst sich in Salzsäure und bildet bei genügendem Säureüberschuss ein feinnadliges Chlorhydrat, welches aber auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung der Base zerfällt. Giebt man zur salzsauren Lösung Platinchlorid, so scheidet sich ein schwachröthliches, körniges Platinsalz $(C_{17}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ ab, welches mit Salzsäure gewaschen und bei 50—60° getrocknet folgenden Platingehalt zeigte:

21.28 pCt.; berechnet 21.39 pCt. Platin.

180. S. Gabriel: Ueber die Einwirkung der Salpetrig- resp. Untersalpeter-Säure auf einige ungesättigte Verbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXV; vorgetragen vom Verfasser.]

Die Beobachtung, dass Benzylidenphtalid und einige seiner Derivate, wie das Benzalphtalimidin und Desoxybenzoïncarbonsäureamid, durch Salpetrig- resp. Untersalpeter-Säure in eigenthümliche Nitrokörper übergeführt werden[1]), und dass man von den aus Benzylidenphtalid erhaltenen Nitroproducten zu Derivaten des Isochinolins[2]) gelangen kann, hat mich veranlasst, einige dem Benzylidenphtalid ähnlich constituirte Verbindungen der analogen Behandlung zu unterwerfen. Die bis jetzt erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1251; 2433.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3470; vergl. auch vorangehende Arbeit.

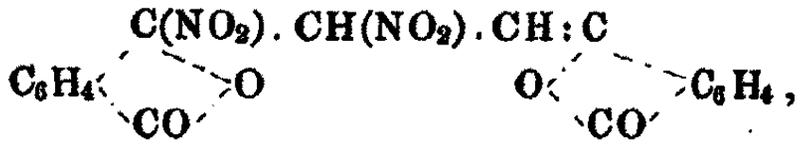
1. Aethindiphtalid und Salpetrigsäure.

Schlämmt man 1 Theil Aethindiphtalid[1]) in 10 Theilen Eisessig auf, sättigt die Flüssigkeit mit salpetriger Säure und erhitzt dann, während man weiterhin das nämliche Gas hindurchleitet, auf dem Wasserbad, so gehen die gelben Krystalle nach und nach theils in Lösung, theils in ein farbloses, aus feinen, wasserhellen Nadeln bestehendes Krystallpulver über. Wenn gelbe Krystalle beim Durchschütteln der Flüssigkeit nicht mehr bemerkbar sind, lässt man erkalten, filtrirt die weissen Krystalle (A) ab und wäscht sie zunächst mit Eisessig dann mit Alkohol aus.

Die von (A) entfallene Eisessig-Mutterlauge wird mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sie zu einem Brei schwefelgelber, feiner Nadeln (B) erstarrt.

Die weissen Krystalle (A) lösen sich nicht oder nur spurenweise in den üblichen Lösungsmitteln, färben sich von etwa 140° an gelb und verwandeln sich bei etwa 160° unter heftigem Schäumen in eine starre, gelbe Masse. Von heissem Nitrobenzol werden sie schnell, von Eisessig nur wenig und langsam gelöst, und zwar in beiden Fällen unter Entwicklung von braunen Dämpfen. Die Krystalle sind:

Aethindiphtaliddinitrür,

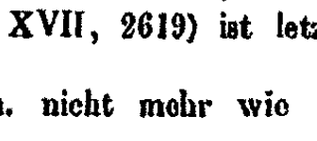
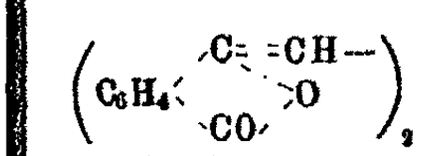


wie ein Blick auf folgende Zahlen zeigt:

	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2O_8$	Gefunden I.	II.	
C	56.54	56.37	—	pCt.
H	2.62	2.68	—	»
N	7.33	—	7.44	»

Das neue Dinitrür zeigt insofern Analogie mit dem aus Benzylidenphtalid erhaltenen, als es wie letzteres beim Kochen mit Eisessig zer-

---

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte X, 1559; 2207; XI, 1682. — Nach Maassgabe der Beobachtungen an Phtalylessigsäure und Benzylidenphtalid (diese Berichte XVII, 2521) und an Aethindiphtalyl selber (Roser, diese Berichte XVII, 2619) ist letzteres kein Phtalyl-, sondern ein Phtalidderivat, d. h. nicht mehr wie früher  , sondern  zu formuliren, also Aethindiphtalid zu bezeichnen.

Zur Darstellung des Aethindiphtalids werden 100 g Phtalsäureanhydrid, 100 g Bernsteinsäure und 33 g Natriumacetat 1½—2 Stunden auf

setzt wird unter Abgabe von einem Molekül salpetriger Säure; dabei erfüllt sich der Eisessig mit haarfeinen, gelben Nadeln, welche den zuvor mit (B) bezeichneten Krystallen völlig gleichen.

Die Analyse der letzteren lässt in der That erkennen, dass

Nitroäthindiphtalid, $C_{18}H_9O_4(NO_2)$,

vorliegt, dessen Bildung durch folgende Gleichung verdeutlicht wird:

$$C_{18}H_{10}O_4N_2O_4 - HNO_2 = C_{18}H_9O_4(NO_2).$$

	Berechnet für $C_{18}H_9NO_6$	Gefunden I.	II.	
C	64.48	64.15	—	pCt.
H	2.69	2.82	—	»
N	4.18	—	4.51	»

Der Nitrokörper löst sich schwer in siedendem Eisessig, spurenweise in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und leicht in heissem Nitrobenzol, aus welchem er in derben, gelben Nadeln anschiesst. Dieselben beginnen oberhalb 220° sich zu bräunen, schmelzen etwa bei 240° unter heftigem Schäumen zusammen und lösen sich in heisser Kalilauge: in dieser Lösung ist Blausäure nachweisbar; mit alkoholischem Kali erhält man eine tief violettrothe Lösung. Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt u. s. w. geben sie nicht die Nitrosoreaction.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor wird die Nitroverbindung in eine stickstofffreie Substanz übergeführt, über welche später berichtet werden soll.

2. Aethylidenphtalid und Untersalpetersäure.

Als bei einer Darstellung von Aethindiphtalid die Mischung von Bernsteinsäure, Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat statt auf 210 bis 220° (siehe die vorangehende Fussnote) längere Zeit bis auf 250 — 260° erhitzt worden war, machte sich beim Auskochen der Reactionsmasse mit Wasser ein äusserst intensiver Geruch nach Methylenphtalid [1]) bemerkbar. Um letzteres eventuell zu sammeln, wurde nunmehr das Reactionsproduct mit Wasserdampf abgeblasen; dabei gingen langsam Oeltröpfchen über, welche im Destillat krystallinisch erstarrten, und auch aus letzteren schieden sich beim Stehen über Nacht glänzende, farblose Krystalle ab. Die Krystalle glichen dem Methylenphtalid nicht blos im Geruch, son-

210 — 220° erhitzt und dabei 60 g des rohen Aethindiphtalids erhalten. Die Menge des Natriumacetats lässt sich indess gewiss herabsetzen: so werden z. B. unter Benutzung von nur 2 pCt. Natriumacetat 20 pCt. rohes Aethindiphtalyl gewonnen. Zur Ermittelung des besten Mengenverhältnisses der Componenten sind Versuche im Gange.

[1]) Gabriel, diese Berichte XVII, 2521.

dern auch im Aussehen, lösten sich wie dies in den üblichen Lösungsmitteln, addirten wie dieses in Chloroformlösung Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung, und das Bromproduct schmolz nahezu bei 100° (Methylenphtaliddibromür schmilzt bei 98—99°). Dennoch ist die vorliegende Substanz kein Methylenphtalid: sie ist nämlich etwas schwieriger löslich als dies in Petroläther, und daher aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirbar, ferner verharzt sie nicht selbst bei längerem Aufbewahren, sodann schmilzt sie erst bei 63—64° und endlich geht sie beim Erwärmen mit Natronlauge in Propiophenoncarbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.COCH_2CH_3$, über, kurzum, sie ist

Aethylidenphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}C=CH.CH_3\\ \\ CO\end{matrix}>O$.

wie ein Blick auf folgende Zahlen bestätigt:

	Ber. für $C_{10}H_8O_2$	Gefunden
C	75.00	74.95 pCt.
H	5.00	5.02 »

Die nämliche Verbindung ist vor Kurzem von Roser[1]) durch Erhitzen des Doppellactons, $C_{11}H_8O_4$, welches als Nebenproduct bei Darstellung des Aethindiphtalids auftritt, erhalten und als Phtalyläthyliden bezeichnet worden. Roser giebt als Schmelzpunkt 67—69° an.

Sättigt man eine Lösung von Aethylidenphtalid in 5 Theilen Benzol mit salpetriger Säure und lässt die Lösung verdunsten, so bleibt ein Oel, welches, mit ca. 3 Volum Alkohol vermischt, nach einiger Zeit ein Gemmsel harter, amorpher Körner abscheidet, die bis jetzt nicht krystallinisch zu erhalten waren. Benutzt man jedoch Untersalpetersäure statt der Salpetrigsäure und verfährt im übrigen wie zuvor, so erstarrt das mit Alkohol vermischte Oel bald zu einem Krystallbrei; letzterer wird abgesogen und liefert, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, kleine, wasserhelle Säulchen, welche um 90° schmelzen. Die Analysen der Substanz deuten auf

Aethylidenphtaliddinitrür. $C_6H_4<\begin{matrix}CNO_2.CHNO_2CH_3\\ \\ CO\end{matrix}>O$.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	47.62	48.50	— pCt.
H	3.18	3.30	— »
N	11.11	—	10.70 »

Die Untersuchung der Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

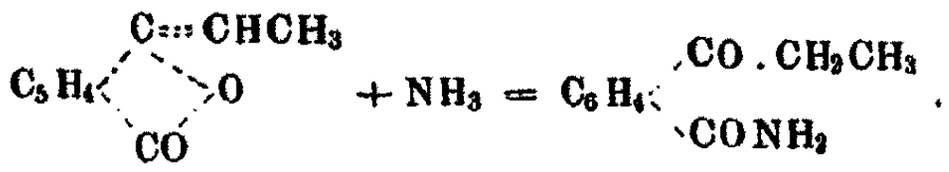
[1]) Diese Berichte XVIII, 3118.

Aethylidenphtalid und Ammoniak. Durch 2stündige Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylidenphtalid bei 100°, Verdunsten der Lösung und Umkrystallisiren der zurückbleibenden Masse aus siedendem Wasser erhält man

Propiophenon-*o*-carbonsäureamid,
$C_2H_5 . CO . C_6H_4 . CO . NH_2$,

	Berechnet	Gefunden
C	67.80	67.79 pCt.
H	6.22	6.28 » ,

dessen Bildung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Das Amid bildet feine Nadeln, beginnt bei 150° zu sintern, ist bei 159° völlig geschmolzen, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, wenig in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, spurenweise in Ligroïn.

Aethylidenphtalid verhält sich also ganz analog dem Benzylidenphtalid, aus welchem durch Ammoniak Desoxybenzoïncarbonsäureamid[1]) entsteht. Wie bei letzterem Amid geschehen, soll auch das neue Amid auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure resp. wasserentziehende Mittel geprüft werden.

Durch länger (als 2 Stunden) andauernde Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Aethylenphtalid entstehen andere, wasserunlösliche Körper.

Aethylendibenzoyl-*o*-carbonsäure $(COOH.C_6H_4.CO.CH_2-)_2$ und Ammoniak.

Die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander wurde studirt in der Hoffnung, dass die Reaction zu Körpern führen würde, welche dem Benzalphtalimidin, , oder dem Desoxybenzoïncarbonsäureamid, $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_4 . CONH_2$, ähnlich constituirt sein und wie diese Verbindungen mit Untersalpetersäure reagiren würden.

Digerirt man Aethylendibenzoyldicarbonsäure mit der fünffachen Menge alkoholischem Ammoniak etwa 7 Stunden bei 100°, engt die

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2433.

gelbe Lösung ein, verdünnt sie mit Wasser und filtrirt von den geringen Mengen röthlicher Flocken ab, so entsteht, wenn man die heisse Lösung mit Salzsäure übersättigt, eine citronengelbe Emulsion, welche sich bald zu feinen, concentrisch gruppirten Nadeln verdichtet; die neue Substanz löst sich leicht in fixem Alkali und Ammoniak, erweicht oberhalb 220°, schmilzt bei 230—232° zu einem rothgelben Oel zusammen, welches langsam Gasblasen entwickelt, löst sich leicht in heissem Alkohol, wenig in heissem Eisessig, ferner in heissem Aether, sehr wenig in Chloroform und höchstens spurenweise in Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung hat die Formel

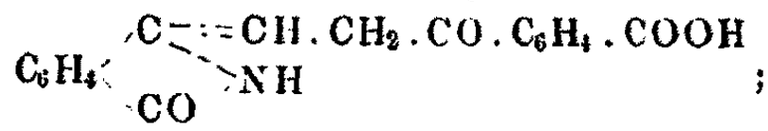
$$C_{18}H_{13}NO_4,$$

	Berechnet für $C_{18}H_{13}NO_4$	Gefunden I.	II.	
C	70.36	70.09	—	pCt.
H	4.24	4.34	—	»
N	4.56	—	4.85	» ,

ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_{18}H_{14}O_6 + NH_3 = C_{18}H_{13}NO_4 - 2H_2O.$$

Der Körper besitzt nicht die anfänglich erwartete Constitution



;

er ist nämlich keine einbasische, sondern eine zweibasische Säure, wie sich aus dem Baryumgehalt des Barytsalzes ergiebt, welches man durch Kochen der in viel Wasser aufgeschlämmten Säure mit Baryumcarbonat erhält. (Auch im Silbersalz sind 2 Atome Silber enthalten.) Hieraus ist zu schliessen, dass die neue Säure die beiden ursprünglich vorhandenen Carboxyle unverändert enthält, und dass das Ammoniak in den Atomcomplex $\cdots CO.CH_2.CH_2.CO\cdots$ der Aethylendibenzoyldicarbonsäure eingegriffen hat. Ob in der neuen Säure ein Pyrrolderivat, etwa von der Formel



(Pyrroldibenzoësäure) vorliegt, bleibt zu untersuchen; die Bildung einer solchen Verbindung erscheint wohl möglich, seit Knorr[1]) und Paal[2]) nachgewiesen haben, dass Doppelketone, deren Carbonyle durch die Gruppe $\cdots\overset{|}{C}H\cdots\overset{|}{C}H\cdots$ verbunden sind, mit Ammoniak Pyrrolabkömmlinge geben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2869; XVIII, 299; XIX, 46.

[2]) Diese Berichte XVIII, 370, 2251; vergl. auch Paal und Lederer, diese Berichte XVIII, 2591: Paal und Schneider, diese Berichte XIX, 558.

Verhalten der gelben Säure gegen Salpetrigsäure. Die Säure wird in 15 Theilen heissem Eisessig gelöst und durch die erkaltete, zu einem Brei erstarrte Flüssigkeit Salpetrigsäure geleitet; es tritt Erwärmung und auf kurze Zeit Lösung ein, dann scheidet sich ein pulveriger, fast farbloser Niederschlag ab; letzterer stellt aus siedendem Eisessig, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt, kleine, hellgelbe, rhombische Täfelchen dar, ist sehr schwer in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, spurenweise in Aether, nicht oder höchst wenig in Schwefelkohlenstoff, nicht in Ligroïn löslich. Er löst sich nicht in Ammoniak, oder kaltem, fixem Alkali, geht aber mit alkoholischem Kali übergossen unter Gasentwicklung in Lösung. Die Substanz giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction, bräunt sich von etwa 200° ab und schmilzt bei etwa 210° unter lebhaftem Aufschäumen zu einem blutrothen Glas zusammen. Nachstehende Analysen ergeben für die Verbindung die Formel

$$C_{18}H_{10}N_2O_5.$$

	Berechnet für $C_{18}H_{10}N_2O_5$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	64.67	63.87	—	64.25	—	pCt.
H	2.99	3.20	—	3.08	—	»
N	8.38	—	8.60	—	8.59	»

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Nächste Sitzung: Montag, 12. April 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45 46.

Sitzung vom 12. April 1886.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Prof. Dr. Victor Meyer aus Göttingen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Cosineru, Dr., Jassy (Rumänien);
Zuschlag, Georg,
Loewenberg, Dr. Georg,
Leo, Dr., } Berlin;
Erp, H. van, Leiden;
Obermüller, Paul,
Miller, Harry East,
Browu, H. C., } Strassburg i./E.;
Herbst, Edgar, Offenbach a./M.;
Weller, Joseph,
Philips, Bernhard,
Dörken, Karl,
Marquardt, Albert, } Aachen;
Holde, David, Berlin;
Holland, Professor Dr. J. M., Philadelphia, Pennsylvanien, U. S. A.;
Kues, Werner,
Dietrich, Franz,
Fraenkel, Adolf, } Erlangen;
Antrick, Dr. Otto, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Halenke, Dr., Vorstand der Versuchsstation und öffentlichen Untersuchungsanstalt für die Pfalz, Speier (durch F. v. Dechend und J. Biedermann);

Benjamin, Marcus, Ph. B., 43 East 67th Str., New York (durch dieselben);
Vulte, Dr. Hermann T., School of Mines, Columbia College, New York, City (durch C. A. Wittmack und A. Calman);
Lifschütz, Dr., Berlin (durch A. Pinner und Eug. Sell).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Technisch-chemisches Jahrbuch 1884—5. 7. Jahrgang. Herausg. von R. Biedermann. Berlin 1886.
156. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica. Dispensa 16a. Torino 1886.
490. Zängerle, M. Kemian alkeet. Porvoossa 1886.
1853. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.
1854. Wollner, Robert. Ueber Methyl-*p*-Xylylketon. Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1885.
1855. **Бутлеровъ, А. М. Основныя Понятія Химіи. С.-Петербургъ** 1886.
1856. Stolz, Friedrich. Ueber die Jodpropiolsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen). München 1886.
1857. Rosenthal, Theodor. Ueber die *β*-Sulfopropionsäure. Inaug.-Diss. Halle 1886.
1858. Del Zanna, Giuseppe. Ricerche sulla cosidetta fumarimide e sull' asparagina.
1859. Guareschi, J. Su alcuni solfoacidi della stricnina.
1860. Councler, C. Ueber den Aschengehalt einjähriger Korbweidenruthen und ihrer Rinden.

Der Vorsitzende: C. Scheibler. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

181. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Aether organischer Säuren.

(Eingegangen am 5. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während man durch Behandlung von Aldehyden und Ketonen mit Phosphorpentachlorid den Sauerstoff des Carbonyls mit Leichtigkeit durch Chlor ersetzen kann, ist eine derartige Reaction bei den Säuren nicht bekannt. Selbst wenn das Reagens in ähnlicher Weise auf Säuren einwirkt, ist wohl anzunehmen, dass die dabei entstehende Classe von Verbindungen sehr unbeständig sein und leicht in das entsprechende Säurechlorid und Salzsäure zerfallen würde. Dagegen konnte man beständigere Derivate erwarten von den Aether der Säuren.

Bei der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Säureäther ist nur in einem Falle ein Resultat erhalten worden. Nach Angaben von Richter [1]) entsteht das Chlorid der Aethyloxalsäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxaläther.

Die folgenden Versuche wurden mit Estern aromatischer Radicale angestellt, da, wenn wirklich der Sauerstoff durch Chlor ersetzt wird, die Abspaltung von gechlorten Kohlenwasserstoffen viel unwahrscheinlicher ist als von Alkylchloriden.

Erhitzt man gelinde, im offenen mit Rückflusskühler versehenen Kolben, Aequivalentgewichte von Phenylacetat und Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Entwickelung von Salzsäure, wirft das Product in Wasser und behandelt das rückständige Oel mit Dampf, so geht eine ölige Flüssigkeit über, welche zur Entfernung unangegriffenen Phenylacetats mit Alkali gekocht wird. Der Rückstand wird alsdann abermals mit Dampf behandelt und liefert ein Oel, welches durch Abkühlung erstarrt und nun aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Der schöne, bei 25.5° schmelzende Körper ist $CCl_2 = CClOC_6H_5$ und entsteht aus dem Phenylacetat durch Ersetzen der Sauerstoffs des Carbonyls durch Chlor, Chlorirung und Abspaltung von Salzsäure, $CH_3 - COOC_6H_5 + 3PCl_5 = |CCl_2 = CClOC_6H_5 + POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl$.

Dieser Körper — das Trichlorphenoxyäthylen — ist ein Analogon zu dem Trichloräthoxyäthylen von Geuther [2]) und wird in der That

[1]) Diese Berichte X, 2228.

[2]) Journ. pr. Chem. 121, 7, 105.

auf ähnliche Weise bei der Einwirkung von Kaliumphenylat auf Perchloräthylen erhalten[1]). Durch gleichartige Behandlung von Aethylacetat erhält man eine geringe Ausbeute von einer ölartigen Verbindung, welche wahrscheinlich die Geuther'sche Substanz ist. Das Trichlorphenoxyäthylen kann aus dem Reactionsproduct ohne vorherige Behandlung mit Alkali durch Destillation im Vacuum erhalten werden.

Die Essigester mehratomiger Phenole liefern ebenfalls analoge oder ähnliche Verbindungen. Aus Metaphenylenacetat und Phosphorpentachlorid entsteht das in Prismen krystallisirende und bei 53—54° schmelzende Metaphenylenoxytrichloräthylen: $C_6H_4 \begin{matrix} O\,CCl = CCl_2 \\ O\,CCl = CCl_2 \end{matrix}$. Dagegen giebt das Hydrochinonderivat eine in seinen äusseren Eigenschaften dem Asbest täuschend ähnliche Verbindung, welche durch Condensation entsteht, und der die Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CCl - CCl_2H$ zukommt. Schöne Körper werden auch aus den Orcin- und Pyrogallolderivaten erhalten. Neben dieser Klasse von Körpern entstehen gleichzeitig hochsiedende Flüssigkeiten von saurer Natur, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die vorstehende Reaction ist insofern eine allgemeine, als durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die aromatischen Ester organischer Säuren chlorhaltige Derivate sich bilden. Aus Phenylpropionat entsteht das im Vacuum bei 114—118° siedende $C_2H_3Cl = CClO\,C_6H_5$; dass mehrbasische Säuren sich analog verhalten, haben Versuche mit Phenylsuccinat gezeigt. Diese Versuche geben einen unzweideutigen Beweiss, dass der Fünffach-Chlorphosphor den Sauerstoff des Carbonyls von Säureäthern durch Chlor zu ersetzen vermag, allein merkwürdiger Weise geht eine gleichzeitige Chlorirung von Statten, selbst wenn der Aether im Ueberschuss vorhanden ist. Es sind Versuche im Gange über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylacetat und -benzoat bei niedriger Temperatur, welche zeigen, dass die erste Einwirkung aus der Vereinigung der Reagentien zu Doppelverbindungen besteht, alsdann scheint beim längeren Erwärmen ein Austausch zwischen Sauerstoff und Chlor stattzufinden, wobei Doppelverbindungen, vermuthlich von der Constitution $R - CCl_2O\,C_6H_5PO\,Cl_3$, entstehen.

Die weitere Untersuchung dieser Reaction, sowie die Untersuchung der nunmehr leicht zu erhaltenden und sehr reactionsfähigen Classen von Verbindungen wird vorbehalten. Es dürfte ebenfalls von Interesse sein zu untersuchen, wie weit der Sauerstoff des Carbonyls von

---

[1]) Nimmt man einen Ueberschuss von Alkali, so geht die Reaction auf andere Weise vor sich. Ich gedenke hierauf später zurückzukommen.

aromatischen Estern organischer Säuren mit dem Sauerstoff in Aldehyden und Ketonen zu vergleichen ist; ob z. B. Phenylacetat Condensationsproducte mit Kohlenwasserstoffen und Phenolen oder Säureanhydriden geben werde.

Tufts College, Mass., U. S. A., 17. März 1886.

182. Hugo Schiff: Ueber Farbstoffbasen aus Furfurol.

(Eingegangen am 3. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1879 habe ich [1]) Untersuchungen über Furfurolbasen mitgetheilt, welche Base und Furfurol zu gleichen Molekülen enthalten. Von anderen hierher gehörigen Verbindungen hebe ich nur noch das



hervor, dessen Hydrat direct aus Furfurol und β-Naphtylamin als purpurfarbige, dicke Flüssigkeit erhalten wird, welche nach wenigen Minuten unter Wasserabscheidung und Erwärmung in obige Base übergeht. Aus Weingeist krystallisirt, bildet sie farblose, glänzende Blättchen, welche bei 85° schmelzen. Ihr Chlorhydrat ist $C_{15}H_{11}NO$, HCl; es krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche sich aber in Weingeist mit tiefrother Farbe lösen. Bei der Zersetzung der Base oder des Chlorhydrats in höherer Temperatur bildet sich eine stark blau fluorescirende Verbindung.

Andere in den letzten Jahren bezüglich der Constitution dieser Basen ausgeführte Arbeiten haben mich zunächst wieder auf die ursprüngliche Anilinverbindung von Stenhouse $HCl, C_5H_4O_2, 2C_6H_7N$ zurückgeführt. Wie bereits früher mittelst Diphenylamin, habe ich nun bestimmter mittelst der Alkylaniline z. B. durch die Verbindung: Dimethylanilinfurfurchlorhydrat $HCl, C_5H_4O_2, 2C_6H_6(CH_3)N$ und ähnliche dargethan, dass secundäre aromatische Basen ebenfalls chromogene Furfurolbasen zu bilden vermögen. Das eben genannte Chlorhydrat krystallisirt in prachtvollen, violetten, bei 94° schmelzenden Krystallen, deren Lösung tief karmoisinroth gefärbt ist. — Auch Aethylharnstoff giebt mit Furfurol eine Reaction, welche der früher von mir für den Harnstoff angegebenen sehr ähnlich ist.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 201, 355.

Tertiäre aromatische Basen geben direct ohne wasserentziehende Mittel keine Furfurolreaction mehr. Unter Anwendung von Chlorzink ist aber früher von O. Fischer[1]) mit Dimethylanilin eine unter Wasseraustritt sich bildende Furfurolbase erhalten worden.

Ich habe ferner nachgewiesen, dass in derartige Furfurolbasen auch gleichzeitig zwei verschiedene aromatische Basen eintreten können, und zwar zugleich primäre und secundäre Basen, oder Monamine mit Diaminen. Hierher gehören z. B.:

Monomethylanilinfurfuranilinchlorhydrat,

$$C_5H_4O_2\begin{Bmatrix}C_6H_7N\\C_6H_6(CH_3)N\end{Bmatrix}HCl.$$

Benzidindifurfuranilinchlorhydrat,

$$\begin{matrix}2\,C_6H_7N\\C_{12}H_{12}N_2\end{matrix}\Big\}2\,C_5H_4O_2, 2HCl.$$

Toluylendiamindifurfuranilinchlorhydrat,

$$\begin{matrix}2\,C_6H_7N\\C_7H_6(NH_2)_2\end{matrix}\Big\}2\,C_5H_4O_2, 2HCl.$$

Diese und ähnliche Verbindungen werden direct durch Addition der Constituenten erhalten. Sie bilden fuchsinartige, grüne bis broncefarbige, metallglänzende Verbindungen, welche sich mit rother bis blau violetter Farbe in Weingeist lösen und aus dieser Lösung wieder krystallisiren.

Ihrer Constitution nach interessante Verbindungen dieser Art können erhalten werden, indem man die gut krystallisirenden Anilinsalze aromatischer Amidosäuren mit Furfurol vereinigt. In diesem Falle wird das zweite Basenmolekül zugleich mit dem nöthigen Säurebestandtheil durch die Aminsäure selbst geliefert. Derartige Körper sind z. B.:

Anilinfurfurobenzamat, $C_5H_4O_2\begin{Bmatrix}C_6H_5.NH_2\\C_6H_4.CO_2H\end{Bmatrix}$

NH_2.

Anilinfurfuronaphtionat, $C_5H_4O_2\begin{Bmatrix}C_6H_5.NH_2\\C_{10}H_6.SO_3H\end{Bmatrix}$

NH_2.

Diese Verbindungen haben ganz den Charakter und die Eigenschaften der mit zwei verschiedenen Basen und Salzsäure erhaltenen Salze der gemischten Furfurolbasen. Sättigt man den Säureantheil durch eine Metallbase oder durch Aetherification (z. B. mit β-Amidophtalsäureäther) dann tritt die Reaction erst auf Zusatz einer Säure ein.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 141.

Amidodinitrophenol (Pikraminsäure) reagirt direct nicht mit Furfurol, wohl aber das Ammoniaksalz. Beide vereinigen sich in alkoholischer Lösung zu goldglänzenden Nadeln eines

Ammoniumfurfuropikramats, $C_6H_2\begin{cases}NH_2 . C_5H_4O_2\\2NO_2\\OH . NH_3.\end{cases}$

Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 185° ohne zu schmelzen. Wird auch durch die schwächsten Säuren das Ammoniak entzogen, so zerfällt die Verbindung in ihre Constituenten. — Ammoniumpikramat vereinigt sich auch direct mit anderen Aldehyden. — Bei der Zersetzung obigen Pikramats mit Acetanhydrid entsteht:

Acetyldinitroamidophenol, $C_6H_2\begin{cases}NH_2\\2NO_2\\O . C_2H_3O,\end{cases}$

welches auch direct aus Pikraminsäure und wenig Acetanhydrid in kleinen, fast farblosen, bei 193° schmelzenden, sich in verdünntem wässrigem Ammoniak nicht lösenden Prismen erhalten wird.

Pyroschleimsäure und ihre Salze, Pyromucamid, Anilinpyromucat und Pyromucanilid (bei 123.5° schmelzende, lange, farblose Nadeln) geben mit Anilin und Anilinchlorhydrat oder anderen aromatischen Basen und Aminsäuren keinerlei Farbstoffbasen. Dagegen werden sie erhalten mit Thiofurfurol und mit Hydrofurfuramid, nicht aber mit dem isomeren Furfurin. Die Furfurangruppe ist also bei der Bildung der Furfurolbasen nicht betheiligt, und die Reaction vollzieht sich lediglich in der Aldehydgruppe, in welcher der doppelt gebundene Sauerstoff durch zwei aromatische Basengruppen ersetzt wird. Bezüglich der Constitution der Farbstoffbasen aus Furfurol gelangt man hierdurch zu einer Ansicht, welche diese Basen dem Rosanilin und anderen derartigen Farbstoffbasen an die Seite stellt.

Ausführlicher sollen die hier kurz skizzirten Untersuchungen später in den Annalen der Chemie mitgetheilt werden. Ich habe hier aber noch mit Dank zu erwähnen, dass ich bei einem Theile dieser Untersuchungen in anerkennenswerther Weise von Dr. R. Ferrario unterstützt worden bin.

Florenz, Universitätslaboratorium.

183. Eduard Buchner und Theodor Curtius: Ueber Gelatine.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist die Isolirung der zahlreichen Amidoverbindungen, welche durch Einwirkung von wässrigen Säuren oder Alkalien auf Proteïnstoffe entstehen, mit erheblichen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft. Bei Gelegenheit von Versuchen, welche der eine von uns[1]) über die Zersetzung von Gelatine durch Spaltpilze anstellte, wurde nun die Beobachtung gemacht, dass Gelatine und Eiweiss durch alkoholische Salz- oder Schwefelsäure in der Wärme leicht aufgelöst werden. Man durfte erwarten, dass die entstehenden Amidosäuren bei diesem Processe gleichzeitig ätherificirt werden, und dass dieselben nach der von einem von uns entdeckten allgemeinen Reaction auf Amidosäureäther[2]) in die betreffenden Diazofettsäureäther hätten übergeführt und eventuell durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können.

In der That wurden diese Voraussetzungen insofern vollkommen bestätigt, als die Einwirkung von Natriumnitrit auf den von überschüssiger Salzsäure befreiten Syrup unter Erzielung einer für den ersten Versuch sehr beträchtlich zu nennenden Ausbeute an Diazoverbindung verlief. Gleichzeitig ergab sich aber das überraschende Resultat, dass diese aus der Gelatine erhaltene Diazoverbindung, welche wir zunächst genauer untersucht haben, ein vollständig einheitlicher, unzersetzt siedender Körper ist. Das alleinige Auftreten dieser Verbindung, ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften machen die Hypothese wahrscheinlich, dass die Constitution eines scheinbar so complicirten Körpers, wie der Gelatine, wesentlich einfacherer Natur ist.

Einwirkung von salpetriger Säure auf mit alkoholischer Salzsäure behandelte Gelatine.

Mit wenig Wasser gequollene Gelatine wurde mit absolutem Alkohol versetzt und in die auf dem Wasserbad erwärmte Flüssigkeit während 20 Stunden Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit ist die Gelatine vollständig gelöst. Der Alkohol wurde abdestillirt, der restirende braune, dicke Syrup über Aetzkalk einige Wochen stehen gelassen, um überschüssige Salzsäure möglichst zu entfernen, und sodann in kleinen Portionen in conc. wässriger Lösung der Ein-

[1]) Buchner.

[2]) Curtius, diese Berichte XVII, 913.

wirkung von Natriumnitrit unterworfen. Die Diazoverbindung wurde mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und schliesslich durch Erhitzen bis 70° vom Lösungsmittel wieder befreit.

400 g wasserfreie Gelatine gaben bei den ersten Versuchen nicht weniger als 150 g ungereinigte Diazoverbindung; gleichwohl zeigte sich auf Zusatz neuer Mengen Nitrit, dass die Mutterlauge noch durchaus nicht vollständig erschöpft war. Dieses Rohproduct bildet ein braungelbes Oel, welches wie die rohen Diazofettsäureäther durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart eines schwachen Alkalis gereinigt werden kann.

Bekanntlich gewinnt man aus Diazoessigäther[1]) und Diazobernsteinsäureäther[2]) durch Einwirkung von conc. wässrigem Ammoniak leicht die schön krystallisirenden Amide der betreffenden Säuren. Es wurden deshalb Versuche angestellt, den von uns erhaltenen, vermuthlichen Diazofettsäureäther ebenfalls in ein Amid überzuführen. Indessen war es nicht möglich, auf diesem Wege einen krystallisirten Körper zu gewinnen. Hingegen gelang es durch Ersatz des Stickstoffs durch Jod, eine Reaction, welche bei den fetten Diazoverbindungen nahezu quantitativ verläuft, und nachherige Einwirkung von wässrigem Ammoniak bei niederer Temperatur ein schön krystallisirendes Dijodsubstitutionsproduct zu erhalten, ein Vorgang, welcher der Darstellung von Dijodacetamid aus Diazoessigäther völlig zu entsprechen schien.

Zu diesem Zwecke wird die mit Wasserdampf gereinigte Diazoverbindung in 3 Vol. Aether aufgenommen und aus einer Bürette eine ätherische Jodlösung tropfenweise zugesetzt, bis die hellgelbe Farbe in Roth umschlägt. Der Aether wird hierauf verdunstet und die zurückbleibende, flüchtige, intensiv riechende Dijodverbindung mit zwei Volumen conc. wässrigem Ammoniak überschichtet bei Wintertemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden ist das Oel zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden kann. Die Analyse führte zur Zusammensetzung $C_2H_3NJ_2$.

	Ber. für $C_2H_3NJ_2$		Gefunden I.	II.
C_2	24	8.16	7.92	8.16 pCt.
H_3	3	1.02	1.20	1.17 »
N	14	4.77	4.99	4.73 »
J_2	253	86.05	85.82	85.99 »
	294	100.00	99.93	100.05 »

Wie aus der Analyse hervorgeht, enthält dieser Körper keinen Sauerstoff, obwohl man hätte erwarten müssen, dass derselbe das

[1]) Curtius, diese Berichte XVIII, 1284.
[2]) Curtius und Koch, diese Berichte XVIII, 1294.

Amid einer Dijodfettsäure repräsentirt. Trotzdem ist die Amidogruppe in ihm vorhanden; auf Zusatz von wässrigem Alkali wird bereits in der Kälte Ammoniak abgespalten. Zieht man ferner in Erwägung, dass in der Diazoverbindung, aus welcher das Jodsubstitutionsproduct hervorgegangen ist wie in allen fetten Diazokörpern die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind[1]), bei dem Ersatz des Stickstoffs durch Jod die beiden Jodatome demnach ebenfalls sich an demselben Kohlenstoffatom befinden müssen, so kann die analysirte Substanz nur nebenstehende Constitutionsformel

$$\begin{matrix} CJ_2 \\ \| \\ CHNH_2 \end{matrix}$$

besitzen. Dieselbe ist demnach als Dijodvinylamin aufzufassen.

Dijodvinylamin krystallisirt aus Wasser in schwach gelb gefärbten, kleinen Prismen, welche einem klinobasischen System angehören. In kaltem Wasser und in Aether ist es sehr schwer löslich, leichter löslich in kochendem Wasser oder in heissem Alkohol. Die mit Wasserdämpfen verflüchtigte Verbindung greift die Augen stark an. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure geht es in Lösung, fällt aber bei Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Durch kochende Salzsäure wird es nur schwierig angegriffen. Dagegen entwickelt es mit 33 procentiger Kalilauge übergossen schon in der Kälte langsam Ammoniak. Im Schmelzröhrchen erhitzt färbt sich Dijodvinylamin bei 170° gelb, beginnt bei 175° Joddämpfe abzugeben und schmilzt bei 192° unter völliger Zersetzung.

Die überraschend einfache Zusammensetzung dieses aus der Diazoverbindung in grossen Mengen erhaltenen Dijodsubstitutionsproductes legte zunächst die Vermuthung nahe, dass bereits bei der Bildung der Diazoverbindung aus der Gelatine ein Verlust von Kohlenstoff in irgend einer Art eingetreten sei. Da schon Schützenberger beobachtet hat, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Glutin Kohlensäure abgespalten wird[2]), so haben wir festzustellen versucht, ob eine derartige Spaltung bei Einwirkung der alkoholischen Salzsäure auf Gelatine ebenfalls eintritt. Hierbei wurde aber weder Kohlenoxyd, noch Kohlensäure, noch ein Derivat der Ameisensäure gebildet. Ebenso wenig konnte in der Reactionsmasse Ammoniak nachgewiesen werden, ein weiterer Beweis dafür, dass die alkoholische Salzsäure in dem Gelatinemolekül keine Zersetzungen veranlasst.

In der That ergab, wie wir zeigen werden, die Analyse, dass der Diazoverbindung selbst noch ein kohlenstoffreicherer Körper zu Grunde liegt, als man gemäss der Darstellung von Dijodvinylamin aus der-

[1]) Curtius, Habilitationsschrift, München 1886.
[2]) Schützenberger und Bourgeois, Compt. rend. LXXXII, 262.

selben hätte erwarten sollen. Es blieb nur zu entscheiden, ob die Abspaltung von Kohlenstoffgruppen bei dem Ersatz des Stickstoffs durch Jod oder bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Dijodsubstitutionsproduct stattfindet. Das Experiment lehrte, dass die Einführung von Jod keine Zersetzungserscheinungen zur Folge hat, dass hingegen die Diazoverbindung unter dem Einfluss von wässrigem Ammoniak bereits in der Kälte Kohlensäure verliert.

Diazoverbindung aus Gelatine.

Das, wie schon beschrieben, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Product wurde im Vacuum fractionirt. Nahezu die ganze Menge ging unter 150 mm Quecksilberdruck bei 110—112° unzersetzt über. Trotzdem enthielt die Verbindung selbst nach nochmaligem Destilliren im Vacuum noch Spuren von Chlor. Diese Verunreinigungen haben die Procentzahlen der nachstehenden Analysen offenbar beeinflusst; unter Berücksichtigung der gefundenen Dampfdichte ist jedoch zu erkennen, dass dem Körper die empirische Zusammensetzung $C_5H_6N_2O_3$ zukommt. Schwefel wurde in der Verbindung nicht gefunden.

Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann im Wasserdampf.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden Mittel
Dichte	4.92	4.70	5.33	5.01
Molekulargewicht	142.00	135.70	153.84	144.77

	Berechnet für $C_5H_6N_2O_3$		Gefunden [1] I.	II.	III.	IV.	
C_5	60	42.2	41.7	42.3	43.5	43.5	pCt.
H_6	6	4.2	4.1	5.7	6.1	6.0	»
N_2	28	19.7	—	18.9	—	19.1	»
O_3	48	—	—	—	—	—	»
	142.						

Durch diese analytischen Daten wird allerdings nicht ausgeschlossen, dass die Substanz zwei Atome Wasserstoff mehr enthalten könnte. Die im Weiteren ausgeführten Betrachtungen veranlassen uns indessen, an der Formel $C_5H_6N_2O_3$ vorläufig festzuhalten.

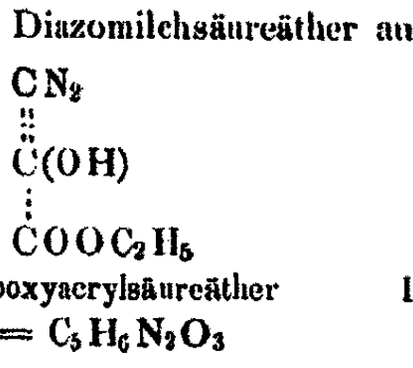
Eigenschaften. Citronengelbes Oel von eigenthümlichem, starkem Geruch, welches unter 717 mm Druck bei 141—142° nahezu unzersetzt siedet. Der Körper besitzt die charakteristischen Eigen-

[1] Die Bestimmungen I und II wurden mit einmal, III und IV mit zweimal im Vacuum fractionirter Substanz ausgeführt.

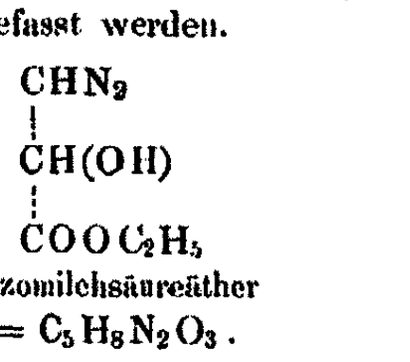
schaften einer fetten Diazoverbindung: Durch Mineralsäuren wird der Stickstoff schon in der Kälte eliminirt; gegen Alkalien ist die Verbindung sehr beständig, indem sie beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nur langsam zersetzt wird. Dabei werden Kohlensäure und Alkohol abgespalten. Silbernitrat wird schon in der Kälte reducirt. Lässt man die Diazoverbindung mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so enthält die Lösung nach einigen Tagen beträchtliche Mengen von kohlensaurem Ammoniak.

Durch Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung wird die Verbindung wie alle fetten Diazokörper[1]) äusserst lebhaft reducirt, und zwar entsteht auch hier zunächst ein Hydrazin, dessen Anwesenheit sich durch Reduction von Fehling's Lösung bei ganz gelindem Erwärmen zu erkennen giebt. Durch längere Einwirkung geht dagegen die Reduction weiter, indem das Hydrazin in Ammoniak und eine Base von eigenthümlichem Geruch zerfällt, welche ein krystallisirendes Chlorhydrat liefert. Behandelt man letzteres mit Alkohol und Salzsäuregas, so erhält man wie beim salzsauren Glycocoll das Chlorhydrat der äthylirten Verbindung in schönen, farblosen Prismen, welche durch Einwirkung von Natriumnitrit eine flüssige, leicht zersetzliche Diazoverbindung zu liefern im Stande sind.

In Anbetracht, dass der beschriebene Körper unter der Einwirkung von Alkalien Alkohol abspaltet, durfte man annehmen, dass hier der Aether einer Diazofettsäure vorliegt, zumal da seine übrigen Eigenschaften, wie Flüchtigkeit, Beständigkeit u. s. w. ausserordentlich an diese Körper erinnern. Nach der gefundenen empirischen Zusammensetzung konnte derselbe daher, je nachdem man 6 oder 8 Atome Wasserstoff in demselben annimmt, entweder als Diazooxyacrylsäureäther oder als Diazomilchsäureäther aufgefasst werden.



Diazooxyacrylsäureäther
$= C_5H_6N_2O_3$

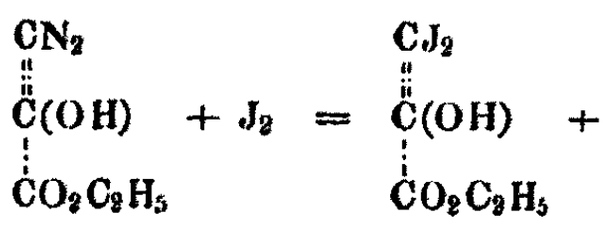


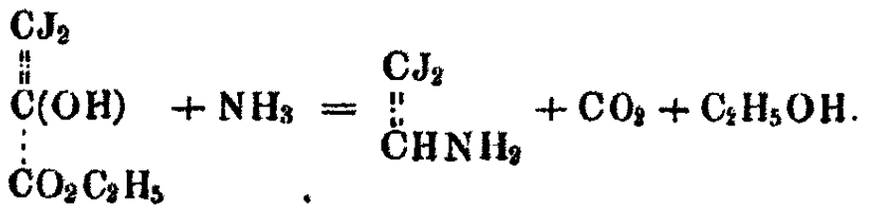
Diazomilchsäureäther
$= C_5H_8N_2O_3$.

Die Bildung von Dijodvinylamin verbietet aber die Annahme der zweiten Formel. Dieser Körper entsteht, wie wir gesehen haben, aus dem Dijodsubstitutionsproduct der Diazoverbindung, indem durch Einwirkung des Ammoniaks Alkohol und Kohlensäure abgespalten werden und Amid eintritt. Aus dem Diazomilchsäureäther könnte aber nur Dijodäthylamin, $CHJ_2-CH_2NH_2$, nicht Dijodvinylamin, $CJ_2=CHNH_2$, entstehen.

[1]) Curtius, diese Berichte XVII, 957.

Die Bildung des Dijodvinylamins aus einer Diazooxyacrylsäure würde im Sinne folgender Gleichung verlaufen:





Indessen ist noch nicht erwiesen, dass die Constitution der erhaltenen Diazoverbindung wirklich dem Aether einer Diazofettsäure entspricht, da die Säure, welche man beim Verseifen durch Alkalien erhalten müsste, nicht isolirt werden konnte; dieselbe wird unter Abspaltung von Kohlensäure sofort weiter zersetzt. Weitere Versuche müssen darüber Klarheit bringen. Zunächst erhellt nur die wichtige Thatsache, dass der Diazoverbindung eine Kette von drei Kohlenstoffatomen zu Grunde liegt, was um so mehr Beobachtung verdient, als bei der Behandlung von Gelatine mit alkoholischer Salzsäure und Nitrit nur diese einzige Verbindung entsteht. Der Beweis für letztere liegt darin, dass die durch successive Einwirkung der salpetrigen Säure erhaltenen und gesondert untersuchten Mengen Diazoverbindung stets denselben Stickstoffgehalt aufwiesen.

Einwirkung von Alkali auf mit alkoholischer Salzsäure behandelte Gelatine.

Uebersättigt man das Einwirkungsproduct von alkoholischer Salzsäure auf Gelatine mit Alkali, so bildet sich nach längerem Stehen ein basischer Körper von höchst intensivem, widerlichem Geruch. Derselbe wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dem stark alkalisch reagirenden Destillat konnte die Base durch Aether nur schwierig entzogen werden.

Diese Base ist ein flüchtiger, in Wasser leicht löslicher, ausserordentlich unbeständiger Körper, welcher ganz besonders durch die Neigung charakterisirt ist, Kohlendioxyd abzuspalten. Versetzt man die wässrige Lösung mit wenig Schwefelsäure, so beginnt sofort eine lebhafte Kohlensäureentwickelung, während der Geruch nach der Base langsam verschwindet. Auf Zusatz von salpetriger Säure tritt letzteres sofort ein. Wegen der ausserordentlichen Unbeständigkeit gelang es bisher nicht, ein Salz der Base herzustellen. Eine derartig leichte

Abspaltung von Kohlensäure in einer Amidoverbindung durch Mineralsäuren hat der Eine von uns bereits früher beim Glycocoläther beobachtet[1]). Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung der Basis einen ganz unlöslichen, weissen Niederschlag, aus welchem die ursprüngliche Verbindung nicht mehr in Freiheit gesetzt werden kann. Bei längerem Stehen der Lösung scheidet sich metallisches Quecksilber aus. Phenylhydrazin verbindet sich mit der Base unter Bildung eines braunen, harzigen Körpers.

In welcher Beziehung diese Base zu dem Körper steht, aus welchem die oben beschriebene Diazoverbindung hervorgegangen ist, müssen weitere Versuche ergeben.

Die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Eiweiss hat vorläufig zu ganz ähnlichen Resultaten geführt, wie diejenige auf Gelatine[2]). Auch hier entsteht durch Diazotiren eine mit ähnlichen Eigenschaften ausgestattete Diazoverbindung von eigenthümlichem, aldehydartigem Geruch, auf Zusatz von Natronlauge dagegen eine flüchtige, starkriechende Base, ein neuer Beweis dafür, dass in dem chemischen Verhalten zwischen Eiweiss und Gelatine analoge Beziehungen bestehen.

Bekanntlich hat O. Löw die Hypothese aufgestellt, dass Eiweiss ein Condensationsproduct eines verhältnissmässig einfach constituirten Körpers, und zwar des Asparaginsäurealdehydes sei[3]). In neuester Zeit hat Schützenberger durch Behandeln von Eiweiss mit Barythydrat einen eigenthümlichen Körper, das Leucein, beschrieben, welches er sich durch Vereinigung eines Moleküls Alkohol mit einem Molekül Säure ein und desselben Radicals unter Wasseraustritt entstanden denkt[4]). Schützenberger betrachtet diese Verbindung als den eigentlichen Kern aller Eiweisskörper, um den sich die verschiedenen übrigen Componenten anlagern. Fasst man die einfachste Zusammensetzung, welche er für Leucein angiebt, $C_4H_7NO_2$, ins Auge, so ergiebt sich, dass dieselbe zugleich der empirischen Formel des Asparaginsäurealdehyds entspricht.

Wollte man annehmen, dass der Gelatine wie dem Eiweiss ein Aldehyd zu Grunde läge, so wäre in Berücksichtigung der erhaltenen

---

[1]) Curtius, diese Berichte XVI, 754.

[2]) Knop veröffentlichte 1868 eine vorläufige Mittheilung über Spaltung der Eiweisskörper durch Alkohol und Schwefelsäure. (Referat: Zeitschr. für Chem. N. F. IV. Bd., 1868.)

[3]) O. Löw, die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. 2. Aufl. München 1882.

[4]) Schützenberger, Compt. rend. 101, 1267.

Daten an einen solchen mit dreigliedriger Kohlenstoffkette, und zwar an das Amidoacroleïn zu denken[1]).

Wir hoffen, auf dem von uns eingeschlagenen Wege diesen wichtigen Fragen experimentell näher treten zu können, indem wir die Proteïnstoffe den oben beschriebenen Reactionen unterziehen.

---

184. Traugott Sandmeyer: Ueber Aethyl- und Methylhypochlorit.

(Eingegangen am 9. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung[2]) zeigte ich, wie beim Mischen von Alkohol mit starker, wässriger, unterchloriger Säure der Ester derselben sich sofort als gelbes Oel abscheidet[3]). Die Säure, dargestellt durch Uebersättigen von Natronlauge mit Chlor, zeigte aber eine so

---

[1]) Bemerkenswerth sind folgende Beziehungen zwischen der procentischen Zusammensetzung von Gelatine resp. deren Pepton und Amidoacroleïn:

Gelatine nach Scheerer, Ann. 40, 46		Amidoacroleïn
C	50.5	50.7 pCt.
H	6.9	7.0 »
N	18.8	19.7 »

Leimpepton nach Nencki, Zersetzung der Gelatine		Amidoacroleïn + H_2O
C	41.1	40.5 pCt.
H	6.8	7.9 »
N	15.3	15.7 »

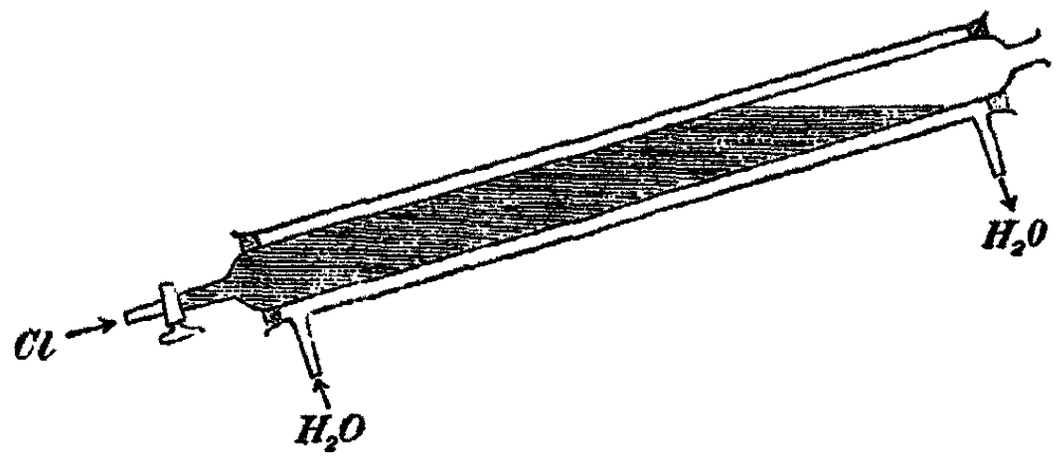
[2]) Diese Berichte XVIII, 1767.

[3]) Die Aeusserung des Hrn. Richard Möhlau (diese Berichte XIX, 281) betreffend, muss ich bemerken, dass ich im Verlauf meiner Untersuchung mit der Arbeit des Hrn. R. Schmitt und Goldberg (J. pr. [2] 19, 393) bekannt, lange vorher aber durch gleiche Versuche, nämlich Einwirkung von trockenem Chlorkalk auf Alkohol, auf die Existenz von Aethylhypochlorit aufmerksam wurde, indem ich durch Auffangen des Destillates unter Wasser eine geringe Menge eines Oeles erhielt, das sich bei der Analyse als ein, durch 20 pCt. Chloroform verunreinigtes Aethylhypochlorit erwies.

Professor Schmitt hat in jener Arbeit bloss die sehr nahe liegende Vermuthung ausgesprochen, dass sich hierbei vielleicht Unterchlorigsäureäthylester bilde, ohne irgend einen Beweis dafür zu bringen.

Weil sich diese Reaction nicht zur Darstellung des Esters eignete, habe ich sie weggelassen.

grosse Zersetzlichkeit, dass mitunter die Menge des erhaltenen Esters sehr gering ausfiel. Eine fast quantitative Ausbeute wurde aber erzielt, als ich die Natronlauge mit dem Alkohol mischte und nun erst Chlor unter Kühlung einleitete. Um auch das Uebergiessen in den Scheidetrichter, bei der Flüchtigkeit und dem heftigen Geruch eine sehr unangenehme Operation, zu ersparen, bediente ich mich folgenden Apparates: Eine etwa 3 cm weite und 40 cm lange Glasröhre wurde am untern, etwas ausgezogenen Ende mit einem Glashahn verschmolzen und das obere Ende zu einem etwa 1 cm weiten Hals verengert. Diese Röhre, die also einen schmalen, sehr in die Länge gezogenen Scheidetrichter darstellte, steckte nun in einem so langen, gläsernen Kühlmantel, dass unten nur der Hahn und oben der Hals aus demselben herausschaute, wie beistehende Figur es andeutet.



Zu dreiviertel mit einer Lösung von einem Theil Natron und einem Theil Alkohol in 9 Theilen Wasser gefüllt, wird sie zur Verminderung des Druckes in eine schwach geneigte, fast horizontale Lage gebracht, dann durch den Hahn mit einem Chlorentwickler verbunden. Man lässt den Druck in demselben etwas zunehmen und öffnet hierauf vorsichtig den Hahn, so dass das Chlor in regelmässigem Strom in das Kühlrohr eintritt und ein Zurücksteigen der Natronlauge vermieden wird.

Zur Kühlung genügt gewöhnliches Leitungswasser, das man rasch den Kühler passiren lässt. Die eintretenden Blasen werden sofort absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich gelb, trübt sich später und an Stelle der verschwundenen Chlorblasen bleiben Oeltropfen übrig, die, in die Höhe steigend, auf der Salzlösung sich als gelbe Oelschicht ansammeln. Es ist darauf zu achten, das Einleiten des Chlors zu unterbrechen, bevor die Blasen ganz unabsorbirt die Flüssigkeit passiren, weil sonst die Selbstzersetzung des Esters schon einige Minuten nach der Darstellung beginnt. Nach beendeter Chlorirung wird der Kühler aufrecht gestellt, durch Oeffnen des Hahnes die Salzlösung von dem Aethylhypochlorit getrennt und letzteres, wenn nöthig, zum Trocknen in ein Kölbchen mit Chlorcalcium abgelassen.

Methylhypochlorit.

Von Interesse musste es sein, das nächst niedere Homologe und zugleich Anfangsglied dieser Körperklasse, das Methylhypochlorit, darzustellen, um so mehr, als es der erste der zwei theoretisch möglichen, einfach gechlorten Methylalkohole ist. Zu dem Zwecke wurde eine Lösung von 4 Theilen Natron, 3 Theilen Methylalkohol und 36 Theilen Wasser in den vorhin beschriebenen Apparat gebracht und Chlor eingeleitet, das anfänglich rasch absorbirt wurde; die Flüssigkeit färbte sich gelb, bald trat aber ein Punkt ein, wo es den Anschein hatte, als ob die eintretenden Blasen unabsorbirt die Flüssigkeit wieder verliessen. Dass das entweichende Gas kein Chlor war, zeigte sich aber durch die äusserst heftige Explosion, die eintrat, als ein damit gefülltes Reagensrohr einer Flamme genähert wurde. Trotz dieser etwas unangenehmen Eigenschaft versuchte ich doch dasselbe zu condensiren, indem ich es durch ein Chlorcalciumrohr in ein, in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz befindliches Kölbchen leitete.

Kautschukverbindungen hatte ich dabei vermieden und durch Kork ersetzt, ferner das Einleiten des Chlors unterbrochen, sobald die gelbe Farbe des anfänglich gebildeten Natriumhypochlorits durch Uebergang desselben in Chlornatrium verschwunden war und die Flüssigkeit zu schäumen anfing, um das entweichende Methylhypochlorit nicht mit unabsorbirtem Chlor zu verunreinigen. Ich erhielt eine ziemliche Menge einer stark gelb gefärbten, äusserst flüchtigen Flüssigkeit von durchdringendem Chlorgeruch, die sich mit Methylalkohol mischen liess, ohne darauf einzuwirken, während Aethylhypochlorit mit Aethylalkohol sofort unter Bildung von Aldehyd reagirt. Um zu sehen, ob dieselbe weniger explosiv sei als ihr Dampf, wurden einige Tropfen in eine kleine, gekühlte Porzellanschale gegossen und sofort entzündet. Ein starker Knall und eine Zertrümmerung der Schale war die fast dynamitartige Wirkung.

Da die erwähnten Explosionen immer durch absichtliche Entzündung herbeigeführt wurden, eine momentane Selbstzersetzung aber nie beobachtet wurde, riskirte ich noch den Siedepunkt dieses Esters zu bestimmen. Es wurde in einem langhalsigen Fractionirkölbchen, in dem, um Siedeverzug zu verhindern, einige Glassplitter sich befanden, eine etwas grössere Menge condensirt, dann nach dem Aufsetzen des Thermometers und Herausnehmen aus der Kältemischung das Kölbchen mit einer Röhre, die ins Freie führte, verbunden und der Boden desselben durch Eintauchen in eine Schale mit lauwarmem Wasser erwärmt. Das Thermometer, das eine Temperatur von 15° zeigte, sank während des Siedens auf 12° herunter, wo es constant

blieb; bei einer zweiten Bestimmung stieg es von 10° auf 12°; es ist letzteres also, bei einem Barometerstand von 726 mm, der Siedepunkt von Methylhypochlorit.

Die Analyse desselben wurde in analoger Weise, wie beim Aethylester ausgeführt, indem ich das Gas kurze Zeit über die Oberfläche einer, in einem langhalsigen, gewogenen Kölbchen befindlichen, angesäuerten Jodkaliumlösung streichen liess, dann durch Wägen die Gewichtszunahme und durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium die ausgeschiedene Jodmenge bestimmte.

Titer des $Na_2S_2O_3$: 1 ccm = 0.00515 g Jod. Gewicht der Substanz 0.1576 g. Verbraucht 118.1 ccm, ausgeschiedene Jodmenge also 0.608215 g, entsprechend 0.085003 g Chlor.

	Ber. für CH_3OCl	Gefunden
Cl	53.35	53.93 pCt.

Von Körpern mit einer so eigenartigen Constitution wie diese Ester, sind es doch im Hydroxyl durch Chlor substituirte Alkohole, und bei der Beweglichkeit ihrer Chloratome liess sich nun erwarten, dass sie besonders nach zwei Richtungen im Stande wären, auf andere Körper einzuwirken, erstens sich an ungesättigte Verbindungen anzulagern, zweitens das Chlor durch andere Radicale ersetzen zu lassen. Diese Hoffnungen haben sich nur theilweise erfüllt. Ich liess z. B. Kohlenoxyd, Aethylen, Amylen, Acetylen und Fumarsäureäthylester auf Aethylhypochlorit einwirken, sogar bei erhöhter Temperatur, ohne Einwirkung zu beobachten. Einzig mit schwefliger Säure vereinigen sie sich direct und unter Erhitzung zu Chlorsulfonsäureestern.

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Unterchlorigsäureester. Chlorsulfonsäureäthylester.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zuerst Aethylhypochlorit dargestellt, dann nach dem möglichst vollständigen Ablassen der Salzlösung der Kühler wieder in eine fast horizontale Lage gebracht, um den zurückgebliebenen Ester über eine möglichst grosse Kühlfläche auszubreiten, und nun trockenes Schwefeldioxyd bis zum vollständigen Verschwinden der gelben Farbe des Esters eingeleitet. Das erhaltene Oel, mit kaltem Wasser gewaschen und mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet, zeigte vollständige Uebereinstimmung mit dem von Behrend [1]), Claëssou [2]) und Anderen dargestellten Aethylschwefelsäurechlorid oder Chlorsulfonsäureäthylester, z. B. den ungemein zu

[1]) Journ. pr. Chem. [2] 15, 28.

[2]) Journ. pr. Chem. [2] 19, 248.

Thränen reizenden Geruch, ferner die Eigenschaft, mit Alkohol gemischt, nach einigen Augenblicken stürmisch Chloräthyl zu entwickeln. Die Analyse bewies denn auch die Identität.

0.215 g Substanz gaben 0.3554 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_2H_5OSO_2Cl$		Gefunden
S	22.18	22.72 pCt.

Chlorsulfonsäuremethylester.

Gasförmiges, mit Chlorcalcium getrocknetes Methylhypochlorit und trockenes Schwefeldioxyd wurden gleichzeitig in ein gekühltes Kölbchen geleitet und zwar so, dass die schweflige Säure immer vorherrschte. Die erhaltene Flüssigkeit wurde zweimal der fractionirten Destillation unterworfen und dadurch chemisch reiner Chlorsulfonsäuremethylester als eine bei einem Barometerstand von 722 mm zwischen 132—133° vollkommen unzersetzt siedende, wasserhelle Flüssigkeit von äusserst heftigem Geruch erhalten.

0.199 g Substanz gaben 0.3593 g Baryumsulfat.

Ber. für CH_3OSO_2Cl		Gefunden
S	24.46	24.82 pCt.

Paul Behrend, der diesen Ester durch Einwirkung von Methylalkohol auf Sulfurylchlorid erhielt, scheint demnach ein sehr unreines Product erhalten zu haben, da derselbe nach seiner Angabe[1]) etwas über 100° erhitzt unter Verkohlung sich zersetzen soll und sogar im vollkommenen Vacuum nicht unzersetzt sich destilliren lasse.

Von den verschiedenen Darstellungsarten für Chlorsulfonsäureester möchte wohl vorliegende die einfachste sein, da sie in kürzester Frist die Herstellung kleinerer Mengen ermöglicht.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

[1]) Journ. pr. Chem. [2] 15, 33.

185. Traugott Sandmeyer: Ueber Derivate der Kohlensäure.

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Chlorimidokohlensäureäthylester.

Als Beispiel der zweiten, vorhin erwähnten Reactionsart liess ich Aethylhypochlorit in eine concentrirte Cyankaliumlösung eintropfen, hoffend nach der Gleichung

$$C_2H_5OCl + KCN = C_2H_5OCN + KCl$$

zum normalen Cyansäureäthylester oder Cyanätholin zu gelangen. Jeder Tropfen löste sich sofort unter Zischen, die Flüssigkeit färbte sich braun und es trat der Geruch nach Chlorcyan auf, aber trotz der energischen Einwirkung war es mir nicht möglich ein fassbares Reactionsproduct zu erhalten. Anders verhielt es sich, als ich das Aethylhypochlorit in statu nascendi auf Cyankalium einwirken liess. Einer Mischung von Natronlauge und Alkohol, die ja für sich mit Chlor Aethylhypochlorit liefert, wurde Cyankalium zugefügt und nun erst Chlor unter Kühlung eingeleitet. Die Lösung blieb klar, und an der Oberfläche schied sich ein farbloses Oel ab, das aber beim Waschen mit Wasser krystallisirte. Analyse und Spaltungsproducte zeigten, dass sich ein Kohlensäureäthylester, dessen Carbonylsauerstoff durch die Chlorimidgruppe $=NCl$ ersetzt ist, gebildet hatte. Die Bildung lässt sich in folgende Phasen zerlegen: Zuerst entsteht durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf den Alkohol Aethylhypochlorit, das sich mit dem Cyankalium zu Chlorkalium und Cyanätholin umsetzt. Letzteres geht aber sofort durch Anlagerung eines Moleküls Alkohol in Imidokohlensäureester über, der durch weitere Einwirkung von Natrium- oder Aethylhypochlorit seinen Imidwasserstoff gegen Chlor austauscht, gemäss folgenden Gleichungen:

I. $C_2H_5OCl + KCN = C_2H_5OCN + KCl.$

II. $C_2H_5OCN + C_2H_5OH = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!\rangle C{=}N{-}H.$

III. $\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!\rangle C{=}N{-}H + C_2H_5OCl = \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!\rangle C{=}N{-}Cl + C_2H_5OH.$

Zur Darstellung dieses Körpers wird in eine mit 200 g Alkohol vermischte Lösung von 80 g Natron und 80 g 96—98procentigem Cyankalium in 600 g Wasser, Chlor unter Kühlung eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich an der Oberfläche eine farblose, stark alkalisch reagirende Oelschicht ab, die anfänglich aus einem Gemisch von

Alkohol und Imidokohlensäureester besteht und deshalb mit Wasser sich leicht mischt. Das Einleiten des Chlors wird unter häufigem Umrühren der Lösung so lange fortgesetzt, bis rothes Lackmuspapier von derselben eben nicht mehr gebläut wird. Länger darf die Chlorirung nicht dauern, weil sonst unter Zersetzung und Gelbfärbung des gebildeten Esters der Geruch nach Chlorstickstoff auftritt, aber auch kürzer darf sie nicht sein, soll nicht die Ausbeute sehr gering ausfallen. Je nach Maass der Kühlung scheidet sich an der Oberfläche ein Krystallbrei oder eine Oelschicht ab, die nun aber auf Zusatz von kaltem Wasser, statt wie anfänglich sich zu lösen, sofort krystallisirt. Durch Umkrystallisiren der mit Wasser gewaschenen und abgepressten Krystalle aus Aether, wobei die ätherische Lösung mit Kali getrocknet wird, erhält man circa 45—50 g des chemisch reinen Körpers, dessen Analyse folgende Werthe ergab:

0.2915 g Substanz gaben bei 759 mm Barometerstand und 22° Temperatur 24.1 ccm feuchten Stickstoff.

0.1685 g Substanz gaben 0.1576 g Chlorsilber.

Berechnet für $\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!\rangle CNCl$		Gefunden
N	9.27	9.35 pCt.
Cl	23.39	23.13 »

Chlorimidokohlensäureäthylester krystallisirt ungemein leicht in grossen, derben, farblosen Prismen, die in Alkohol und Aether sich leicht, in Wasser dagegen nicht lösen, aber in kleinen Stücken auf letzterem in lebhafte Rotation gerathen. Er besitzt einen eigenthümlichen, reizenden Geruch, schmilzt bei 39°, lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren. Bei Gegenwart von Wasser der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, spaltet er sich unter Erhitzung und Abscheidung von Schwefel glatt in Salmiak und Kohlensäureester, der durch Geruch, den Siedepunkt von 125° und Ueberführung in Urethan, das bei 49° schmolz, als solcher erkannt wurde. Die Reaction findet nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!\rangle CNCl + H_2O + H_2S = \begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!\rangle CO + NH_4Cl + S$$

statt. Eine analoge Spaltung tritt beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, ein. Es bildet sich Kohlensäureester, Ammoniumsulfat und Chlorstickstoff, der beim Erwärmen eine heftige Detonation verursacht. Im Gegensatz hierzu ist er gegen Alkalien sehr beständig, lässt sich mit starker, wässeriger Kalilauge kochen, ohne bemerkliche Zersetzung zu erleiden, die erst bei Anwendung alkoholischen Kalis eintritt.

Chlorimidokohlensäuremethylester.

Dieser Körper wird in gleicher Weise wie der vorhergehende dargestellt, blos mit dem Unterschied, dass statt 200 g Aethyl- 150 g Methylalkohol genommen werden. Das anfänglich sich bildende Imid bleibt in Lösung und das sich ausscheidende und zu Boden sinkende Oel ist schon die Chlorimidverbindung. Zur Reinigung wird dasselbe mit lauwarmer Natronlauge durchgeschüttelt, mit Pottasche getrocknet und filtrirt. Das erhaltene Oel erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse, die bei 20° schmilzt, einen noch reizenderen Geruch wie das Homologe besitzt, im Uebrigen aber das gleiche Verhalten zeigt. Aus Jodwasserstoffsäure scheiden beide Jod ab; es wurde darum diesmal die Chlorbestimmung der Einfachheit wegen durch Titration ausgeführt.

0.1314 g Substanz eingetragen in eine Lösung von 2 g Jodkalium, 20 g Wasser und 4 g concentrirter Salzsäure schieden 0.27192 g Jod ab, entsprechend 0.0380 g Chlor.

Verbraucht 52.8 ccm Natriumhyposulfit. Titer desselben 1 ccm = 0.00515 g Jod.

Berechnet für $\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!\!\left\{CN\,Cl\right.$		Gefunden
Cl	28.77	28.91 pCt.

Imidokohlensäureäthylester.

So einfach es erschien aus der Chlorimid- die Imidverbindung zu erhalten, so unerwartete Schwierigkeiten bot die Wahl des passenden Reductionsmittels, indem die gewöhnlich in Anwendung kommenden, wie Zinn und Salzsäure, Zink und Essigsäure, Zinnchlorür etc. ausser der Reduction zugleich eine mehr oder weniger vollständige Spaltung in Ammoniak und Kohlensäureester bewirkten. Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge waren wegen der Unlöslichkeit des Chlorimids in Wasser ohne Wirkung. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich schliesslich im arsenigsauren Kali ein dem Zweck vollkommen entsprechendes Reductionsmittel. Die Ausbeute ist quantitativ, wenn man folgendermaassen verfährt:

In einem Scheidetrichter werden 11 g Arsentrioxyd und 30 g Kali in 120 g Wasser gelöst und der etwas erkalteten Lösung 15 g Chlorimidokohlensäureester zugesetzt. Das Ganze wird nun tüchtig durchgeschüttelt, doch muss man Sorge tragen, dass die durch die Reaction eintretende Erwärmung 50° nicht überschreitet. Die Reduction ist beendet, sobald eine Probe des in der Ruhe an der Oberfläche sich abscheidenden Oeles in Wasser sich vollkommen klar löst. Die abgehobene, mit festem Aetzkali getrocknete und 24 Stunden damit in Berührung gelassene Base wird filtrirt und stellt dann, wie die Analyse zeigte, den chemisch reinen Körper dar.

0.2679 g Substanz gaben bei 717 mm Barometerstand und 13.5° Temperatur 29 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!\rangle CNH$		Gefunden
N	11.96	12.03 pCt.

Durch Ausschütteln der rückständigen Arsenatlösung mit Aether gewinnt man noch eine kleine Menge des Esters.

Imidokohlensäureäthylester ist eine alkalisch reagirende, Trimethylamin ähnlich riechende Flüssigkeit, die in jedem Verhältniss mit Wasser sich mischt, aus nicht zu verdünnten Lösungen aber durch Zusatz von Kali oder Natron sich wieder abscheidet. Destilliren lässt er sich nur unter ziemlich starker Zersetzung. Eigentliche Salze bildet er keine, da er mit Säuren in Ammoniak und Kohlensäureester zerfällt; doch lässt sich ein Salzsäureadditionsproduct darstellen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut trockene, ätherische Lösung der Base. Es sammelt sich am Boden eine dicke, zähe Flüssigkeit an, die, unlöslich in Aether, sich mit grösster Leichtigkeit in Wasser löst, auf Zusatz von Natronlauge Imidokohlensäureester regenerirt, für sich aber mässig erhitzt in stürmisches Aufsieden geräth und dabei ganz glatt in Chloräthyl und Urethan zerfällt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!\rangle CNH_2Cl = C_2H_5Cl + \begin{matrix}C_2H_5O\\NH_2\end{matrix}\!\!\rangle CO.$$

Das Chloräthyl wurde durch seinen Geruch und die stark leuchtende grüngesäumte Flamme, mit der es verbrannte, nachgewiesen, das Urethan durch Schmelz- und Siedepunkt, der zu 49° resp. 180° gefunden wurde. In Folge dieser leichten Spaltbarkeit war es mir unmöglich, eine Acetyl- oder Nitrosoverbindung zu erhalten. Um trotzdem den Beweis für die Auffassung des Esters als Imidobase zu bringen, versuchte ich die Ueberführung in Guanidin, welche, wie es sich zeigte, äusserst leicht vor sich geht durch blosses, etwa zweistündiges Kochen des Imids mit wässerigem Ammoniak am Rückflusskühler. Nach dem Eindampfen der erhaltenen Lösung hinterblieb eine stark alkalische, zerfliessliche Krystallmasse, die, in wenig Wasser gelöst, mit Kohlendioxyd gesättigt wurde.

Eine Stickstoffbestimmung des durch Wiedereindampfen erhaltenen rohen Carbonates ergab folgende Zahlen:

0.0599 g Substanz gaben bei 727 mm Barometerstand und 13° Temperatur 24 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $(CH_5N_3)_2H_2CO_3$		Gefunden
N	46.73	45.26 pCt.

Imidokohlensäureester geht durch Behandlung mit Hypochloriten leicht wieder in das Chlorimid über. Mit Zinkstaub erhitzt tritt Carbylamingeruch auf.

Wird er mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Anilin erwärmt, so fällt eine reichliche Menge Salmiak und auf Zusatz von Wasser ein schweres Oel aus, das seinem Verhalten nach jedenfalls den phenylirten Ester von der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\right\}C{=}N{-}C_6H_5$ darstellt, wahrscheinlich aber vermischt mit Anilin, da zwei Analysen einen zu hohen Stickstoffgehalt ergaben. Den reinen Körper zu isoliren gelang mir nicht. Als Spaltungsproducte liessen sich Kohlensäureester, Anilin, Phenylurethan und Carbanilid daraus erhalten.

Salzsaures Hydroxylamin in absolut alkoholischer Lösung scheidet beim Erwärmen mit Imidokohlensäureester ebenfalls Salmiak ab. Die Lösung wurde von demselben abfiltrirt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb eine syrupartige Flüssigkeit, die in Wasser leicht löslich, daraus durch Pottasche oder Chlorcalcium, nicht durch Natron sich abscheiden liess. Während sie auf Fehling'sche Lösung nicht einwirkte, trat sofortige Reduction derselben ein nach vorhergehender Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wobei Kohlensäureester sich abspaltete. Mit Eisenchlorid gab ihre Lösung eine dunkelviolette Färbung, welche vielleicht von einer Verunreinigung herrührt, denn auch dieser Körper ergab bei zwei Bestimmungen einen für Oximidokohlensäureäthylester, der wohl das Hauptproduct ist, zu grossen Stickstoffgehalt. Bei seiner Zersetzbarkeit musste ich auf weitere Reinigung verzichten.

Imidokohlensäuremethylester.

12 g Chlorimidokohlensäuremethylester wurden mit der vorhin angegebenen Menge Kaliumarsenit reducirt, hierauf, da Alles in Lösung ging, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether des Auszuges nach dem Trocknen mit Kali auf dem Wasserbade abdestillirt. Der kleine Rückstand — mit den Aetherdämpfen war schon der grösste Theil der Base weggegangen — wurde einige Zeit auf 100° erhitzt und dann analysirt.

0.1744 g Substanz gaben bei 722 mm Barometerstand und 15° Temperatur 24.6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $\left.\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\right\}C{=}N{\cdots}H$		Gefunden
N	15.77	15.67 pCt.

Imidokohlensäuremethylester unterscheidet sich von seinem Homologen durch stärker ammoniakalischen Geruch, grössere Flüchtigkeit

und Löslichkeit, in Folge letzterer er aus wässeriger Lösung sich durch Kali nicht mehr abscheiden lässt.

Zum Schluss möchte ich auf folgende Uebereinstimmung aufmerksam machen. In seiner Abhandlung über Chlorcyan zeigte Würtz, wie eine Lösung desselben in mit etwas Wasser versetztem Alkohol nach einigen Tagen Kohlensäureester, Carbaminsäureester und Chloräthyl enthält[1]) und wie dabei gleichzeitig Salmiak ausfällt. Es sind das gerade die vier Producte, die je nach Umständen aus salzsaurem Imidokohlensäureester entstehen können und liegt es deshalb sehr nahe, auch im erwähnten Falle diese Verbindung als die primär, durch blosse Anlagerung zweier Moleküle Alkohol an ein Molekül Chlorcyan gebildete anzunehmen.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium in Göttingen begonnen und im chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums in Zürich fortgesetzt und beendet.

Weitere Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit dieser Imidokohlensäureester, besonders mit Aminen, behalte ich mir vor.

Zürich, im April 1886.

186. Edv. Hjelt und Magnus Gadd: Ueber Pseudocumenylalkohol.

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Lässt man zwei Moleküle Brom auf Pseudocumol bei 140° einwirken, so erhält man ein dickflüssiges Oel, aus dem nach kurzer Zeit Krystalle sich abscheiden. Nach Auspressen und Umkrystallisiren aus Aether sind sie rein.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}Br_2$
Br	57.52	57.55 pCt.

Die Verbindung krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 97.5°. Sie scheint somit mit dem von Schramm[2]) unter Mitwirkung des directen Sonnenlichts aus Pseudocumol erhaltenen Dibromid identisch zu sein. Dieses Pseudocumylenbromid lässt sich nicht unzersetzt destilliren.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 79, 286.
[2]) Diese Berichte XIX, 212.

Durch Kochen mit Sodalösung wurde das Bromid in Alkohol übergeführt und dieser durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether der Lösung entzogen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_9H_{12}O_2$
C	70.54	70.47	71.08 pCt.
H	8.20	7.98	7.89 »

Der Pseudocumenylalkohol schmilzt bei 77.5°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird er roth gefärbt.

Wir nahmen diese Untersuchung vor in der Hoffnung, die Orthoverbindung zu bekommen, um dann diese in Beziehung auf Aldehydbildung u. s. w. mit dem Phtalalkohol zu vergleichen.

Der Alkohol ist aber die Metaverbindung. Er giebt nämlich bei Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäuregemisch die von Håkanson[1]) und Jacobsen[2]) beschriebene β-Xylidinsäure

$$C_6H_3(CO_2H)(CO_2H)(CH_3)\ (1:3:4).$$

Die Säure sublimirt in kleinen Nadeln, schmilzt erst bei 325—330°. Das Silbersalz ist löslich in warmem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung ab, das Baryumsalz ist gummiartig, das Zinksalz fällt beim Erwärmen aus, das Kupfersalz ist hellblau. Mit Resorcin erhitzt entsteht eine Schmelze, welche in Alkali gelöst nur schwache Fluorescenz zeigt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

---

187. G. Lunge: Werthbestimmung von Chlorkalk u. s. w. durch Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass man durch Messen des beim Mischen mit Wasserstoffsuperoxyd entbundenen Sauerstoffs das bleichende Chlor im Chlorkalk (und selbstverständig auch in allen anderen Bleichsalzen) schnell und genau bestimmen könne, habe ich schon in der »Chemischen Industrie« 1885, S. 168 erwähnt, habe aber damals keine Beleganalysen oder Berechnungsformeln mitgetheilt. Da ich nun seitdem von verschiedenen Seiten Anfragen wegen dieser Analysenmethode erhalten habe, so möchte ich sie hier ein wenig näher beschreiben.

---

[1]) Diese Berichte V, 1088.
[2]) Diese Berichte XIV, 2112.

Die Methode beruht darauf, dass unterchlorigsaure Salze, mit Wasserstoffsuperoxyd gemischt, augenblicklich ihren activen Sauerstoff hergeben, ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, so dass man stets genau die doppelte Menge Sauerstoff von derjenigen erhält, welche die nicht im Ueberschuss befindliche der beiden auf einander reagirenden Substanzen als activen Sauerstoff enthielt. Man kann mithin Chlorkalk u. s. w. durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd von unbekanntem Gehalt, oder Wasserstoffsuperoxyd durch überschüssigen Chlorkalk analysiren, ebenso wie ich dies für übermangansaures Kali und Braunstein schon früher in diesen Berichten (diese Berichte XVIII, 1872) erwähnt habe; dasselbe gilt von Ferricyankalium (Chem. Ind. a. a. O.). Diese Bestimmung kann in jedem gewöhnlichen »Nitrometer« ausgeführt werden, wenn man ihm ein »Zersetzungsfläschchen« anhängt, am bequemsten aber in derjenigen Form des Instrumentes, welches ich als »Ureometer« beschrieben habe (diese Berichte XVIII, 2030)[1]).

Man stellt z. B. in gewöhnlicher Weise eine (trübe) Chlorkalklösung von 10 g Substanz in 250 ccm Wasser her, pipettirt davon 5 ccm (= 0,2 g Chlorkalk) heraus und lässt dies in den äusseren Raum des Zersetzungsfläschchens fliessen. In das innere Röhrchen giebt man eine jedenfalls überschüssige Menge von Wasserstoffsuperoxyd; hierzu wird 2 ccm des käuflichen Artikels genügen, welcher ja nahezu sein 10faches Volum an activem Sauerstoff enthält; diese Menge braucht nicht genau gemessen zu werden, und der Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds braucht nicht bekannt zu sein, wenn man nur sicher ist, einen Ueberschuss davon anzuwenden. Nun steckt man das Fläschchen auf den Kautschukpfropf auf, indem man es beim Halse fasst, um merkliche Erwärmung desselben zu vermeiden, dreht dann den Hahn des Instrumentes so, dass das Fläschen mit dem Messrohr communicirt, in dem das Quecksilber vorher auf den Nullpunkt eingestellt war, neigt das Fläschen, so dass die Flüssigkeiten sich vermischen, schüttelt einige Augenblicke um, stellt das Quecksilber in beiden Röhren in's Niveau und liest ab. Man braucht nicht zu warten, da eine merkliche Temperaturänderung bei der Reaction nicht eintritt. Die ganze Operation ist mithin in 1—2 Minuten beendigt. Ist man unsicher, ob wirklich genügend Wasserstoffsuperoxyd angewendet worden war, so braucht man nur nach Abnahme des Fläschchens noch einige Tropfen

---

[1]) Ich habe kürzlich (diese Berichte XIX, 111) angeführt, dass ich neuerdings dem Hahn des »Nitrometers« eine etwas nach unten gekrümmte Röhre gebe, um die Säure besser ablaufen zu lassen; wenn man aber das Nitrometer nicht zum Arbeiten in dem Rohre selbst, sondern nur als Gasmessapparat in Verbindung mit einem »Zersetzungsfläschchen«, also als Ureometer, Chorometer u. s. w. anwendet, so lässt man besser den Hahn wie früher, und auch diese Berichte XVIII, 2030, gezeichnet.

von diesem Reagens hineinzugiessen, welche kein weiteres Aufbrausen mehr veranlassen dürfen.

Die abgelesene Gasmenge muss natürlich für genauere Bestimmungen auf 0° und 760 mm reducirt werden. Hierzu kann man sich der früher von mir für das Nitrometer berechneten Tabellen, oder auch sehr vortheilhaft des von mir (Chem. Ind. 1885, S. 162) und gleichzeitig von Cl. Winkler (ebendas. erwähnt, von ihm selbst später beschrieben diese Berichte XVIII, 2533) angegebenen Reductionsinstrumentes bedienen, in welchem ich jedoch neuerdings zur Herstellung der Befeuchtung nur einen einzigen Wassertropfen anwende, was genauere Ablesung ermöglicht. Für schnelle Bestimmungen in Bleichereien u. dergl. wird man diese Reduction oft fortlassen, oder durch eine solche auf mittlere Temperatur und Barometerstand des Ortes ersetzen, aber bei Kauf- oder Verkaufsanalysen kann man doch der wirklichen Reduction auf 0° und 760 mm nicht entrathen, weil sonst Fehler von unstatthafter Grösse entstehen können.

Die Berechnung der Beobachtungen auf den Chlorgehalt geschieht wie folgt: Bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds entbindet sich die doppelte Menge des Betrages von activem Sauerstoff, welcher im Chlorkalk vorhanden war, also je zwei Volume Sauerstoff auf zwei Volume bleichendes Chlor. Mithin ist der entwickelte Sauerstoff ohne Halbirung das directe Maass für das active Chlor des Bleichkalks, d. h. jeder Kubikcentimeter des entwickelten Gases entspricht einem Kubikcentimeter Chlorgas. Bekanntlich drücken die Franzosen, und mit ihnen viele deutsche Fabriken, den Gehalt des Bleichkalks nach Gay-Lussac'schen Graden aus, nämlich durch die Zahl von Litern Chlorgas, reducirt auf 0° und 760 mm, welche von 1 kg Substanz entwickelt werden könnten. Wenn wir also, wie oben vorgeschrieben, für jede Einzelprobe eine Menge von Lösung angewendet haben, welche 0.2 g Chlorkalk entspricht, so bedeutet jeder entwickelte Kubikcentimeter Gas (nach Reduction auf 0° und 760 mm) einen Gehalt von 5 französischen Graden. Eine weitere Berechnung ist also hier gar nicht nöthig. Will man aber den Gehalt an bleichendem Chlor in Gewichtsprocenten ausdrücken, wie es in England allgemein und in Deutschland vorwiegend geschieht, so bedeutet jeder Kubikcentimeter Gas (nach Reduction) : 1.632 pCt. Chlor. Diese Rechnung kann man sich ersparen, wenn man die direct gefundenen französischen Grade nach den dafür berechneten Tabellen (abgedruckt in meinem Handbuche der Soda-Industrie II, 878, in meinem Taschenbuche für Sodafabrikation u. s. w., p. 131 und an vielen anderen Orten) auf Gewichtsprocente reducirt. Noch bequemer ist es, zur Analyse 7.917 g Chlorkalk abzuwägen, auf 250 ccm aufzulösen und für jede Probe 5 ccm der Lösung zu verwenden; dann bedeutet jeder

Kubikcentimeter des entwickelten Gases 2 pCt. Chlor, was eine Genauigkeit bis auf Zehntel-Procente zulässt.

Diese Art der Chlorkalkanalyse hat vor allen anderen Methoden den Vorzug, dass sie völlig unabhängig von irgend welcher Normalsubstanz oder Normallösung ist, und den Gehalt an activem Sauerstoff (resp. Chlor) direct und sichtbar angiebt; auch ist sie wohl schneller als jede andere bekannte Probe auszuführen. Dabei steht sie auch der genauesten der anderweitig bekannten Methoden, der Penot'schen, an Sicherheit und Schärfe nicht im mindesten nach, wie folgende Controlanalysen bezeugen.

2 ccm einer klaren Chlorkalklösung verbrauchten in drei ganz genau mit einander stimmenden Analysen nach der Penot'schen Methode immer 13.80 einer Lösung von Natriumarsenit, welche 13.86 einer Zehntel-Normallösung entsprachen. Dies bedeutet 0.04902 Chlor. 2 ccm entwickelten im Nitrometer, ebenfalls in drei Proben, jedesmal ganz scharf 17.70 ccm Gas von 16° und 720 mm (feucht); reducirt auf 0° und 760 mm und auf Trockenzustand = 15.50 ccm oder = 0.04909 Chlor.

Diese Versuche erweisen zugleich, dass die Löslichkeit des Sauerstoffs in der geringen Menge der Zersetzungsflüssigkeit eine unmerklich kleine sein muss, also nicht in Anschlag genommen werden kann; ganz genau, wie sich dies für die Analyse des Braunsteins ergeben hatte (diese Berichte XVIII, 1874).

188. J. Traube: Ueber die innere Reibungsconstante und die specifische Zähigkeit organischer Flüssigkeiten und ihrer wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Geschichtliches und Theoretisches.

Seitdem durch die klassischen Untersuchungen von Poiseuille[1]) dem Gebiete der Reibungsconstanten von Flüssigkeiten eine feste Grundlage geschaffen wurde, ist dieses Gebiet nach den verschiedensten Richtungen hin bearbeitet worden.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, auf die diesbezüglichen Arbeiten hier näher einzugehen, nur sei darauf hingewiesen, dass bereits

[1]) Poiseuille, Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres. Ann. de Chim. et de Phys. III, T. VII, p. 50, 1843 und III, T. XXI, p. 76. 1848.

behufs Auffindung etwaiger Beziehungen der Constitution chemischer Verbindungen zu ihrer Zähigkeit, Flüssigkeiten der verschiedensten Art dem Studium jener Eigenschaft unterworfen wurden. Ich erinnere hier nur an die schönen Untersuchungen der Salz- und Säurelösungen von Sprung [1]), Slotte [2]) und Wagner [3]), desgleichen an die Untersuchungen organischer Flüssigkeiten von Rellstab [4]), wie auch namentlich von Pribram und Handl [5]). Diese letzteren umfangreichen Arbeiten haben insofern ihren Zweck nicht vollständig erfüllt, als sie bestimmte — praktisch verwerthbare — Beziehungen der Zähigkeit zur Constitution der Verbindungen kaum ergeben haben. Vielleicht durfte man hoffen, diesen Zweck besser zu erreichen, wenn anstatt der organischen Flüssigkeiten selbst Lösungen derselben insbesondere in Wasser auf ihre Zähigkeit hin dem Studium unterworfen wurden. Solcher Lösungen waren zwar bereits einige beim Beginne meiner Arbeit untersucht worden, so von Th. Graham [6]) und später von Wijkander [7]); da es sich jedoch bei diesen Forschern um wesentlich andere Ziele als um Constitutionsfragen handelte, so erschien hier die Ausführung einer grösseren Reihe von Untersuchungen wässriger Lösungen organischer Stoffe wünschenswerth zu sein.

Ich habe vorläufig meine Untersuchungen auf wässrige Lösungen der gewöhnlichen Alkohole und Fettsäuren beschränken müssen, hoffe aber binnen Kurzem weitere Reihen ins Bereich dieser Betrachtungen hineinziehen zu können. In Bezug auf die wässrigen Lösungen der ersten 3 Glieder der Alkohole sind während des Verlaufes meiner Arbeiten 2 Abhandlungen erschienen von Pagliani und Battelli [8]), deren Erscheinen mir jedoch sehr willkommen sein musste, da jene Forscher bei Temperaturen von 0 und 10° gearbeitet hatten, während meine Untersuchungen sich auf Temperaturen von 20 bis 60° erstrecken.

Bei der Ausführung meiner Versuche habe ich mich des Ausflussverfahrens bedient.

Die Dimensionen meines Apparates waren derart, dass ich nicht die einfache Formel von Poiseuille, sondern die erweiterte Hagenbach'sche Gleichung benutzen musste.

[1]) Sprung, Pogg. Ann. d. Phys. Bd. 159, S. 1.
[2]) Slotte, Wied. Ann. Bd. XIV, S. 13 und Bd. XX, S. 257.
[3]) J. Wagner, Wied. Ann. Bd. XVIII, S. 259.
[4]) Rellstab, Inaug.-Dissert. Bonn 1868.
[5]) Pribram und Handl, Wiener Sitzber. Bd. 78, S. 52, 1878; ib. Bd. 80, II, S. 17, 1879: ib. Bd. 84, II, S. 717.
[6]) Th. Graham, Ann. Chem. Pharm. Bd. 123 S. 90.
[7]) Wijkander, Lands Physiogr. Sällsk. Jubelskrift 22 pp. 1878. Wied. Ann. Beibl. Bd. 3 S. 8.
[8]) Pagliani und Battelli, Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, Vol. XX, 1885.

Unter Anwendung der neueren Bezeichnungsweise lautet diese Formel:

$$\eta = \frac{\pi h \delta g r^4}{8 v l} t - \frac{v s}{2 \cdot \frac{10}{3} \pi l} \frac{1}{t}$$

Es bedeutet:

η die innere Reibungsconstante der Flüssigkeit.
h die Höhe, δ die Dichte } der drückenden Wassersäule.
l die Länge, r den Radius } der Capillarröhre.
v das in der Zeit t ausfliessende Flüssigkeitsvolumen.
g die Beschleunigung durch die Schwerkraft.
S das specifische Gewicht der Flüssigkeit.

Zu meinen Versuchen habe ich mich zweier verschiedener Capillaren bedienen müssen.

Die Dimensionen waren:

für Capillare I: $h = 154$ cm, $\delta = 0.999$ g cm^{-3}, $l = 12.35$ cm, $r = 0.01697$ cm, $v = 7.960$ cm^{-3}, $g = 981.05$ cm sec^{-2}.

für Capillare II: $l = 12.55$ cm, $r = 0.01731$ cm (die übrigen Werthe wie bei I).

Danach erhalte ich bei Benutzung der Capillare I die Gleichung:

$$\eta = 0.000050002\, t - 0.02035 \frac{s}{t}$$

bei Benutzung der Capillare II wird

$$\eta = 0.0000532684 - 0.02003 \frac{s}{t}$$

Die Formeln liefern die Reibungsconstante in den Einheiten gr, cm, sec.

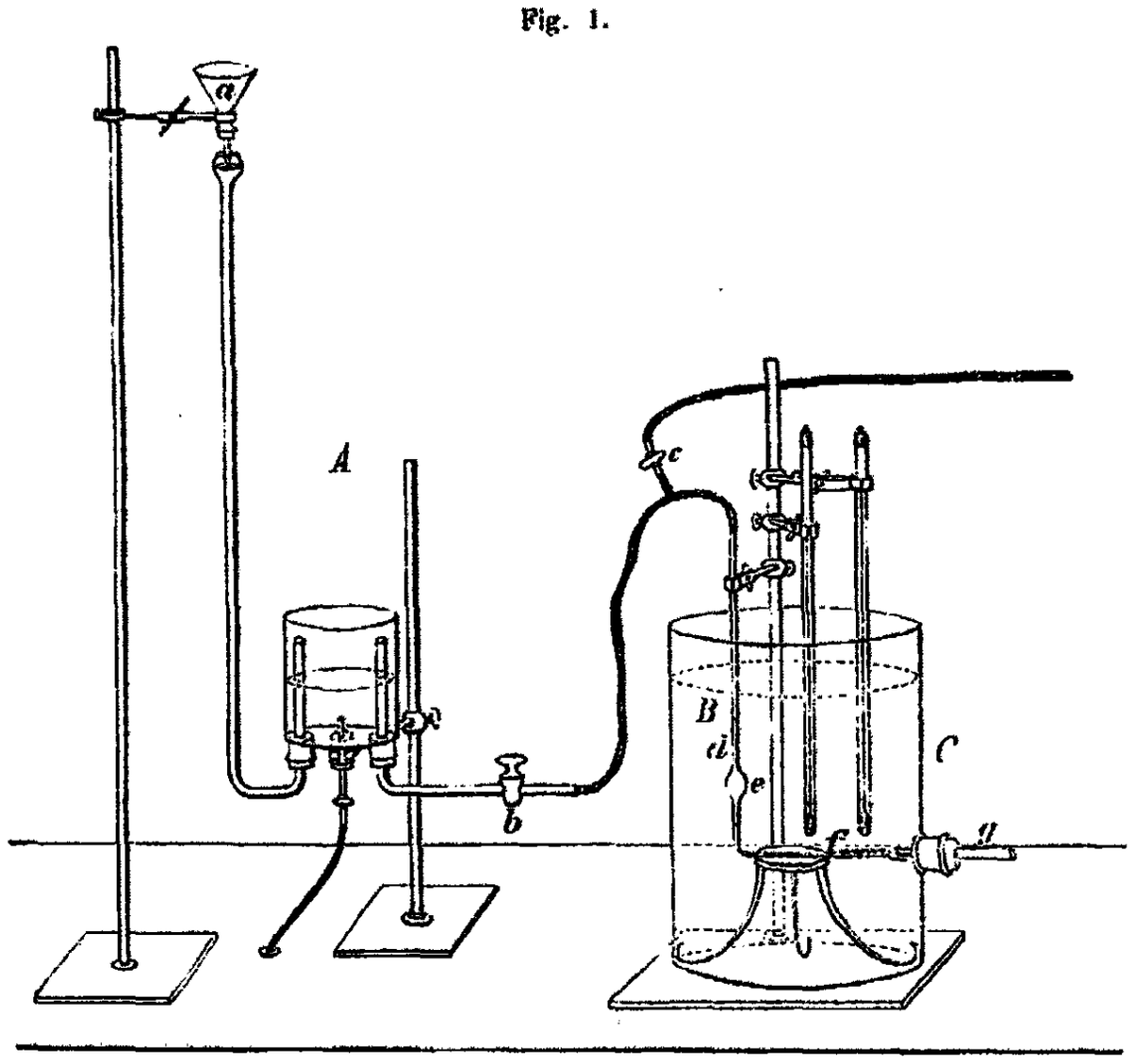
Dem Beispiele anderen folgend, hielt ich es für zweckmässig, ausser der Constanten η auch die sogenannte »specifische Zähigkeit« der Flüssigkeiten zu berechnen. Hierunter versteht man (die mit 100 multiplicirte) Zähigkeit einer Flüssigkeit bei beliebiger Temperatur, dividirt durch die Zähigkeit des Wassers bei 0°. Man hat demnach den Ausdruck $Z = \frac{100\,\eta}{\eta_0}$.

2. Beobachtungen.

Soweit die Bestimmung der Reibungsconstanten nach dem Ausflussverfahren stattfand, haben sich alle Beobachter mit Ausnahme von Pribram und Handl des mehr oder weniger modificirten Apparates von Poiseuille bedient.

Ich benutzte die in Figur 1 gezeichnete Modification jenes Apparates.

Fig. 1.



Der Druckapparat A war sehr zweckmässig dem von G. Wiedemann in Pogg. Ann. Bd. 99 beschriebenen entsprechend construirt. Das Niveau der 147 cm hohen Wassersäule wurde constant erhalten durch das aus der Flasche a zufliessende Wasser. An Stelle des Berzeliani'schen Aussüssröhrchens war hier in dem einfach durchbohrten Kautschuckstopfen ein Stückchen Glasröhre angebracht, welches am unteren Ende eine 3eckige Kerbe enthielt.

Der durch den Hahn b mit dem Druckapparate und durch c mit einer Bunsen'schen Pumpe verbundene eigentliche Ausflussapparat B befand sich in dem als Wasserbad dienenden Klärgefässe C.

Der Ausflussapparat bestand aus der knieförmig gebogenen und bei e zu einer Kugel erweiterten Glasröhre d, der an dieselbe angeschmolzenen dünnwandigen Capillare f, und dem am anderen Ende der Capillare gleichfalls angeschmolzenen Glasröhrenstück g. An den beiden Enden der Kugel e waren 2 Marken angebracht, welche das Volumen v, dessen Ausflusszeit beobachtet wurde, einschlossen. Zwei

Normalthermometer, welche in unmittelbarer Nähe der Capillare befindlich waren, zeigten die Temperatur des Wasserbades an.

Dieser Apparat scheint mir vor einigen anderen mehr oder weniger abweichenden Constructionen desselben gewisse Vorzüge zu besitzen. Derselbe unterscheidet sich beispielsweise von dem von mehreren Forschern (Sprung, Stotte, Wagner) benutzten G. Wiedemann'schen Apparate wesentlich dadurch, dass Wiedemann nicht gleich mir die Flüssigkeit einfach in Luft abtropfen, sondern durch eine geeignete Vorrichtung dieselbe in Flüssigkeit ausfliessen lässt. Wiedemann wurde hierzu wahrscheinlich veranlasst durch gelegentliche Bemerkungen von Poiseuille und Hagen, nach welchen der Ausfluss in Luft nicht zu empfehlen sei, da der Gegendruck am Ende des Ausflussrohres leicht ungleichmässige Ausflussgeschwindigkeiten zur Folge haben könnte. Aus Versuchen von Rosenkranz[1]), welche ich bestätigt fand, folgt aber, dass jene Befürchtungen nicht gerechtfertigt waren. Jene Vorrichtung des Wiedemann'schen Apparates giebt nun Veranlassung dazu, die Füllung desselben von oben aus vorzunehmen. Dies sollte aber durchaus vermieden werden. Fast alle Beobachter klagen über häufige Verstopfungen oder Verengungen der Capillarröhre durch Festsetzen von Staubtheilchen, welches kaum, auch bei sorgfältigstem Filtriren der Flüssigkeit, auf die Dauer unterbleiben kann, wenn die Füllung von oben aus geschieht. Dagegen wird diese Gefahr auf ein Minimum reducirt, wenn man die Flüssigkeit mit Hülfe der Pumpe von unten aus in die Capillare hineinsaugt. Dieses schon von Graham empfohlene Verfahren erscheint mir unerlässlich, wofern man nicht gezwungen sein will, binnen kurzer Zeit neue Capillaren anzuwenden.

Der hauptsächlichste Vortheil aber, welchen mein Apparat bietet, besteht darin, dass in demselben durch einen einzigen Versuch gleichzeitig Reibungsconstante und Tropfengewicht und damit auch die Capillaritätsconstanten bestimmt werden können. In nächster Zeit werde ich eine besondere Abhandlung über die auf diesem Wege bestimmten Tropfengewichte folgen lassen.

Von den verschiedenen Momenten, welche bei Bestimmung der Reibungsconstanten in Betracht kommen, ist es namentlich der bedeutende Einfluss der Temperatur, welcher die sorgfältigste Berücksichtigung verdient. Meine Untersuchungen wurden bei Temperaturen von 0, 10, 20 . . . 60° ausgeführt. Bei den Temperaturen unterhalb 30° war es leicht möglich, dieselben bis auf 0.1° constant zu erhalten. Bei höheren Temperaturen, namentlich bei 60°, könnten Temperaturfehler bis zu 0.5° stattfinden. Da aber hier der Einfluss der Tempe-

[1]) Rosenkranz, Wiedem. Ann. Bd. II, S. 388.

ratur auf die Reibungsconstante geringer ist als bei niederen Wärmegraden, so ist auch bei 60° der durch Temperaturschwankungen erzeugte Fehler sehr unbedeutend.

Auch der Herstellung der Concentrationen wurde grosse Sorgfalt gewidmet. Etwaige kleinere Fehler in den Angaben der höheren Concentrationen dürften meist auf den Umstand zurückgeführt werden, dass ich davon abgesehen habe und absehen durfte, die von mir gelösten Stoffe im Zustande absoluter Trockenheit zu verwenden. Der Bezug jener Stoffe aus der Kahlbaum'schen Fabrik bürgt schon an sich für einen hohen Grad der Reinheit. Fast in allen Fällen wurden jedoch die flüssigen Stoffe nochmals destillirt und stets durch specifisches Gewicht wie auch Siedepunkt auf den Grad der Reinheit geprüft. Ein absolutes Trocknen, welches, wie Perkin[1]) vor Kurzem gezeigt hat, oft mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, konnte ich mir ersparen, da die Concentration auf die Reibungsconstante von verhältnissmässig geringem Einfluss ist, und einige Zehntel Procent Wasser, wie dieselben einigen der von mir benutzten Stoffe wohl noch beigemengt waren, keine Veränderung jener Constanten erzeugen[2]). Ein Vergleich der von mir bestimmten und veröffentlichten specifischen Gewichte mit denjenigen Perkin's, Brühl's und Anderer wird über den Grad der Trockenheit der von mir benutzten Substanzen entscheiden.

Obwohl zu den Bestimmungen der Reibungsconstanten nur eine angenäherte Kenntniss der specifischen Gewichte erforderlich gewesen wäre, so habe ich dennoch eine möglichst grosse Genauigkeit in den Bestimmungen derselben zu erreichen gesucht, weil für die hier in Frage kommenden Lösungen organischer Stoffe meist noch keine specifischen Gewichtsbestimmungen vorliegen. Die Bestimmungen geschahen bei 20° C. in einem mit Thermometer versehenen, ca. 30 ccm fassenden Pyknometer. Die Werthe wurden auf den luftleeren Raum reducirt. Etwaige Fehler von einigen Zehnteln der vierten Decimale dürften meist zurückgeführt werden auf die geringen Ungenauigkeiten in den Concentrationsangaben.

Das zu den Lösungen benutzte Wasser brauchte nicht ausgekocht zu werden, da aus den Versuchen von Rellstab folgt, dass sehr geringe Mengen gelöster Gase ohne Einfluss sind auf die Reibungsconstanten.

Das Volumen v meines Apparates war sehr genau mehrmals mittelst Quecksilber gemessen worden; desgleichen der Radius der Capillare[3]), deren Durchschnitt sehr angenähert kreisförmig und sehr

---

[1]) W. M. Perkin, Journ. pr. Chem. Bd. 31, N. F. S. 581.

[2]) Versuche ergaben beispielsweise keinen bemerkbaren Unterschied in den Reibungsconstanten von 98.7- und 99.6procentigem Alkohol.

[3]) 4 Bestimmungen des Radius der Capillare I ergaben 0.1698, 0.1697, 0.1697 und 0.1696 mm.

gleichmässig gefunden war. Durch Druckschwankungen erzeugte Fehler waren bei dem von mir benutzten Druckapparate so gut als ausgeschlossen.

Jeder Versuch wurde wenigstens zweimal ausgeführt. Der Raumersparniss wegen werde ich nur die Mittelwerthe der beobachteten Ausflusszeiten veröffentlichen, doch sei bemerkt, dass nur in einigen wenigen Fällen Differenzen von mehr als 1 Secunde auf 100 stattfanden. Vor jeder Versuchsreihe wurde die Constante des Wassers bestimmt, um zu prüfen, ob keine Verengung der Capillare eingetreten war.

Nur ausnahmsweise wurde dieselbe Flüssigkeit zu mehr als einem Versuche benutzt.

Zur Feststellung des von mir erreichten Genauigkeitsgrades mögen die folgenden Tabellen dienen, deren erstere die auf Capillare I und II bezüglichen, von mir bei den Temperaturen T° beobachteten Ausflusszeiten t für Wasser, die Mittelwerthe t' derselben enthält.

In Tabelle II und III finden sich die aus obigen Werthen t' berechneten Reibungsconstanten η und die Werthe der specifischen Zähigkeit; zum Vergleiche sind die von anderen Beobachtern erhaltenen Werthe daneben gestellt. Zur Berechnung von Z wurde η_0 für Wasser gleich 0.0182 gesetzt [1]).

Wasser.

T°	Capillare No.	t				t'
0°	I.	365	366	365	366	365.5
	II.	—	—	—	—	—
10°	I.	268	269	270	268	268.75
	II.	250.5	251.5	—	—	251
20°	I.	209	209	209	209	209
	II.	195	195	195	195	195
30°	I.	167	167	165	166	166.25
	II.	156	156	156	—	156
40°	I.	137	136	137	136	136.5
	II.	128	128.5	129	—	128.5
50°	I.	118	117	116	116	116.75
	II.	109.5	110	110.5	—	110
60°	I.	103	103	103	103	103
	II.	96	96	96	—	96

[1]) Hagen fand 0.01831, Meyer 0.1806, Pagliani und Battelli 0.01826 pCt.

T°	Poiseuille nach Hagenbach η	Sprung η	Slotte η	Traube I. η	Traube II. η
0	0.018142	0.018136	0.01796 (0.2°)	0.01822	0.01826[1])
10°	13351	13271	1315	1836	1329
20°	10296	10214	1009	1035	1029
30°	08212	08186	0804	0819	0818
40°	06718	06725	0659	0668	0669
50°	—	05667	0554 (50.1°)	0566	0568
60°	—	—	0478 (60.2°)	0495	0490

T°	Poiseuille Z	Graham Z I.	Graham Z II.	Rellstab Z	Sprung Z	Wagner Z	Slotte Z	Traube Z I.	Traube Z II.
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10°	73.5	73.6	72.9	73.5	73.2	—	73.1	73.4	73.0
20°	56.7	56.0	56.0	55.5	56.2	56.2	56.1	56.9	56.5
30°	45.2	44.7	45.0	45.0	45.2	44.6	44.7	45.0	45.0
40°	37.0	36.8	37.0	37.2	37.0	36.7	36.6	36.7	36.7
50°	30.8	31.1	31.0	31.2	31.3	31.7	30.8	31.1	31.2
60°	—	—	—	—	—	—	26.3	27.2	26.9

In den folgenden Tabellen sind sämmtliche Resultate meiner Beobachtungen zusammengestellt.

In Col. 1. finden sich die in 100 Theilen der wäserigen Lösung enthaltenen Gewichtstheile des gelösten Stoffes; s_{20} bezeichnet das auf Wasser von 4° bezogene specifische Gewicht der Lösung, t_r, η_r und z_r bezeichnen die bei der Temperatur r beobachteten mittleren Ausflusszeiten, die entsprechenden Reibungsconstanten und specifischen Zähigkeiten.

---

[1]) Dieser Werth wurde durch Interpolation aus mehreren Beobachtungen zwischen 0 und 2° erhalten.

Methylalkohol.

Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{30}	η_{30}	Z_{30}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{50}	η_{50}	Z_{50}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
10	0.9802	269	0.01338	73.5	213	0.01056	58.0	167	0.00823	45.2	140.5	0.00688	37.8	116.5	0.00565	31.0
20	0.9667	329	0.01639	90.1	249.5	9.01240	68.1	194	0.00960	52.7	160	0.00788	43.3	132	0.00645	35.4
30	0.9520	366.75	0.01829	100.5	277	0.01378	75.7	214.5	0.01064	58.5	175.5	0.00867	47.6	142.5	0.00699	38.4
35	0.9432	376.25	0.01876	103.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37.2 $CH_4O + 3H_2O$	0.9401	379	0.01890	103.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0.9350	377.25	0.01881	103.4	284.8	0.01417	77.9	220	0.01091	59.9	179	0.00884	48.6	146	0.00717	39.4
50	0.9164	364.25	0.01816	99.8	277	0.01378	75.7	216.25	0.01073	59.0	177	0.00875	48.1	148.5	0.00730	40.1
60	0.8953	327	0.01629	89.5	256	0.01273	69.9	202.5	0.01004	55.2	165.5	0.00817	44.9	139.5	0.00685	37.6
80	0.8477	230	0.01142	62.7	188.5	0.00933	51.3	156	0.00769	42.3	132.5	0.00650	35.7	114.75	0.00569	31.3
100	0.7931	124	0.00607	33.3	111	0.00541	29.7	96	0.00463	25.4	85	0.00406	22.3	76.4	0.00361	19.9

Aethylalkohol.

Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{30}	η_{30}	Z_{30}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{50}	η_{50}	Z_{50}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
10	0.9822	314	0.01564	85.9	237.5	0.01179	64.8	184	0.00909	49.9	152	0.00747	41.0	127.5	0.00622	34.2
20	0.9690	440	0.02216	121.8	316	0.01574	86.5	235	0.01167	64.1	187	0.00924	50.8	152	0.00747	41.0
30	0.9544	544	0.02717	149.3	381	0.01900	104.4	278	0.01383	76.0	214	0.01061	58.3	172	0.00849	46.6
40	0.9355	589	0.02942	161.6	410	0.02045	112.4	300	0.01494	82.1	232	0.01152	63.3	184.5	0.00912	50.1
44	0.9270	590	0.02947	161.9	411	0.02051	112.7	302	0.01504	82.6	233	0.01157	63.6	185	0.00915	50.3
$\frac{46}{C_2H_6O+3H_2O}$	0.9227	585	0.02922	160.5	413	0.02061	113.2	303	0.01509	82.9	234	0.01162	63.8	185	0.00915	50.3
48	0.9173	582.5	0.02909	159.8	412	0.02056	113.0	304	0.01514	83.2	237	0.01177	64.7	186	0.00920	50.5
50	0.9143	583	0.02912	160.0	414.5	0.02068	113.6	307	0.01529	84.0	237.5	0.01180	64.8	185.5	0.00918	50.4
60	0.8913	539.5	0.02694	148.0	395	0.01970	108.2	295	0.01469	80.7	234	0.01162	63.8	185	0.00915	50.3
70	0.8666	477	0.02381	130.8	359	0.01790	98.3	274.5	0.01366	75.1	219.5	0.01089	59.8	175	0.00865	47.5
80	0.8424	408	0.02036	111.9	314.5	0.01567	86.1	246	0.01223	67.2	198	0.00981	53.9	162	0.00799	43.9
90	0.8174	329.5	0.01643	90.3	263.5	0.01311	72.0	211.5	0.01050	57.7	175	0.00866	47.6	145	0.00714	39.2
99.6	0.7906	253.5	0.01261	69.3	208.5	0.01035	56.9	174	0.00861	47.3	148	0.00729	40.1	127	0.00622	34.2

Normaler Propylalkohol.

Capillarröhre II.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{30}	η_{30}	Z_{30}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{50}	η_{50}	Z_{50}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
10	0.9840	301	0.01597	87.7	230	0.01217	66.9	176	0.00926	50.9	146.5	0.00767	42.1	121.5	0.00631	34.1
30	0.9510	516.5	0.02748	151.0	365	0.01939	106.5	268.5	0.01423	78.2	212.5	0.01123	61.7	169.5	0.00892	49.0
50	0.9141	616	0.03278	180.1	439	0.02334	128.2	323.5	0.01718	94.4	252	0.01335	73.4	201	0.01062	58.4
52.6 $C_3H_8O + 3H_2O$	0.9044	622	0.03310	181.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	0.8995	622	0.03310	181.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	0.8697	600	0.03193	175.4	438	0.02329	128.0	327.5	0.01739	95.5	255	0.01351	74.2	205	0.01083	59.5
100	0.8051	466	0.02327	127.9	364.5	0.01818	99.9	288	0.01434	78.8	234.5	0.01166	64.1	191.5	0.00949	52.1

Isopropylalkohol.
Capillarröhre II.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{30}	η_{30}	Z_{30}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{50}	η_{50}	Z_{50}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
10	0.9835	303.5	0.01610	88.5	232.5	0.01230	67.6	179	0.00942	51.8	146	0.50764	42.0	123	0.00639	35.1
30	0.9574	591	0.03145	172.8	390	0.02072	113.8	277.5	0.01471	80.8	213.5	0.01128	62.0	167	0.00878	48.2
50	—	717	0.03817	209.7	481	0.02558	140.5	340.5	0.01808	99.2	259	0.01373	75.4	199	0.01051	57.7
52,6 $C_3H_8O + 3\,H_2O$	—	725	0.03859	212.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	—	722	0.03843	211.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0.8076*	478	0.02543	139.7	353.5	0.01878	103.2	269	0.01427	78.4	209	0.01105	60.7	167	0.00880	48.3

* Das specifische Gewicht des von mir benutzten durch Destillation gereinigten und getrockneten Isopropylalkohols weicht beträchtlich ab von den Angaben Brühl's und Perkin's. Ich veröffentliche daher obige Werthe mit einigem Vorbehalt.

Normaler Butylalkohol.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}
2	0.9955	228	0.01131	62.1
4	0.9927	247.5	0.01230	67.6
6	—	269	0.01338	73.5

Isobutylalkohol.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{30}	η_{30}	Z_{30}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{50}	η_{50}	Z_{50}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
2	0.9949	226.5	0.01124	61.8	182	0.00899	49.4	147	0.00721	39.6	124	0.00604	33.2	107	0.00516	28.4
4	0.9922	246	1222	67.1	195.5	967	53.1	156	767	42.1	131.5	642	35.3	112	542	29.8
6	0.9895	268	1332	73.2	210	1040	57.1	165.5	815	44.8	138	675	37.1	117	568	31.2
8	0.9869	292	1453	79.8	225.5	1119	61.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0.8029	802	4008	220.2	597	2982	163.8	438	2186	120.1	333.5	1663	91.4	257	1279	70.3

Isoamylalkohol.
Capillarröhre II.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 30°			T = 40°			T = 50°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{30}	η_{30}	Z_{30}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{50}	η_{50}	Z_{50}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
1	0.9967	203.5	0.01074	59.0	162	0.00851	46.8	133	0.00693	38.7	114	0.00590	32.4	99	0.00507	27.9
2	0.9951	212.5	1123	61.7	170	894	49.1	138	721	39.6	119	617	33.9	101	518	28.5
2.5	0.9946	217	1147	63.0	172.5	907	49.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0.8121	860	4579	251.6	638.5	3399	186.8	477	2537	139.4	365	1940	106.6	285	1612	88.6

Ameisensäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässrigen Säure	s_{20}	T = 20°			T = 40°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
10	1.0168	221.5	0.01098	60.1	148.5	0.00729	40.1	108.5	0.00523	28.7
30	1.0700	245	1216	66.8	164.5	809	44.5	123	597	32.8
50	1.1159	270.5	1344	73.8	186.5	920	50.5	139.5	681	37.4
100	1.2190	393	1959	107.6	260	1291	70.9	184.5	909	49.9

Essigsäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässrigen Säure	s_{20}	T = 20°			T = 40°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
10	1.0125	249	0.01237	68.0	163	0.00802	44.1	116.5	0.00565	31.0
30	1.0379	340.5	1696	93.2	212.5	1053	57.9	148.5	728	40.0
50	1.0576	438.5	2188	120.2	268.5	1335	73.4	184.5	911	50.1
70	1.0689	538	2686	147.6	326	1623	89.2	220.5	1093	60.1
77 $C_2H_4O_2 + H_2O$	1.0704	557.5	2784	153.0	—	—	—	—	—	—
80	1.0705	557	2781	152.8	337	1679	92.3	229	1136	62.4
99.6	1.0535	292.5	1455	79.9	209	1035	56.9	162	0797	43.8

Propionsäure.

Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 40°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
10	1.0075	266	0.01322	72.6	174	0.00858	47.1	127	0.00619	34.0
30	1.0214	396.3	0.01977	108.6	239.5	0.01188	65.3	170.5	0.00840	46.2
50	1.0267	521	0.02601	142.9	311.5	0.01552	85.3	209	0.01035	56.9
100	0.9956	233	0.01156	63.5	182.5	0.00901	49.5	150	0.00736	40.4

Normale Buttersäure.

Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 40°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
10	1.0036	268	0.01332	73.2	172	0.00848	46.6	128.5	0.00626	34.4
30	1.0047	454	0.02265	124.5	267	0.01327	72.9	182	0.00899	49.4
50	1.0008	619.5	0.03095	170.1	358.3	0.01786	98.1	241.5	0.01199	65.9
100	0.9624	325.7	0.01623	89.2	238.5	0.01184	65.1	184.5	0.00911	50.1

Isobuttersäure.
Capillarröhre I.

l. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 40°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
5	1.0006	238	0.01181	64.9	156	0.00767	42.1	117	0.00568	31.2
10	1.0035	291	0.01448	79.6	183.5	0.00907	49.8	132	0.00644	35.4
15	1.0039	313	0.01558	85.6	195	0.00965	53.0	139.3	0.00682	37.5
20	1.0037	357	0.01779	97.7	220.5	0.01094	60.1	155	0.00762	41.9
100	0.9519	266.5	0.01326	72.9	202.7	0.01004	55.2	161.5	0.00796	43.7

Isovaleriansäure.
Capillarröhre I.

I. Gew.-Procente der wässr. Lösung	s_{20}	T = 20°			T = 40°			T = 60°		
		t_{20}	η_{20}	Z_{20}	t_{40}	η_{40}	Z_{40}	t_{60}	η_{60}	Z_{60}
2	0.9987	223	0.01106	60.8	147.5	0.00724	39.8	117.5	0.00570	31.3
4	0.9991	234	0.01161	63.8	151.0	0.00742	40.8	119.5	0.00581	31.9
100	0.9318	483	0.02411	132.5	335.5	0.01672	91.9	248.5	0.01235	67.9

3. Folgerungen.

Was zunächst die in den Tabellen veröffentlichten specifischen Gewichte anbetrifft, so sei darauf hingewiesen, dass die aus den Concentrationen und specifischen Gewichten construirten Curven für die Alkohole sehr angenähert zusammenfallen, während für die Säuren bei gleicher Concentration das specifische Gewicht wächst mit abnehmendem Molekulargewicht der Säure. Das specifische Gewicht der Ameisensäurelösungen wächst stets mit der Concentration, während Propionsäure und Buttersäurelösungen für eine gewisse mittlere Concentration gleich den Essigsäurelösungen ein Dichtemaximum zeigen. Bemerkenswerth ist die Curve der specifischen Gewichte der Buttersäure bez. Isobuttersäurelösungen. Hier ist das specifische Gewicht für die untersuchten Concentrationen stets nahezu gleich 1.

Bezüglich der in den Tabellen festgestellten Reibungsconstanten sind die veröffentlichen Werthe noch nicht zahlreich genug, um wesentliche Schlüsse über Constitutionsfragen ziehen zu können. Zu diesem Zwecke werden die Versuche fortgesetzt und auf weitere Reihen ausgedehnt werden.

Hier sei nur hingewiesen auf den eigenthümlichen Verlauf der aus den Reibungsconstanten und Concentrationen construirten Curven der untersuchten Säurelösungen.

Durch die Untersuchungen von Graham, Rellstab, Pribram und Handl wurde festgestellt, dass für die Säuren als solche die Reibungsconstanten zunächst abnehmen von der Ameisensäure zur Propionsäure, während dieselben von der Propionsäure zu den höheren Säuren wieder ansteigen. Diesem Verhalten entsprechend zeigen bei allen Temperaturen die aus den Concentrationen und Reibungsconstanten construirten Curven der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäurelösungen je einen Schnittpunkt, während die Curve der Buttersäure nur die Ameisensäurecurve schneidet. Doch ist Grund, anzunehmen, dass für höhere Temperaturen die Säurecurven einen regelmässigen Verlauf nehmen.

Wie bei den specifischen Gewichtscurven, so ist auch hier die Ameisensäurecurve die einzige, welche stets in nahezu gerader Richtung ansteigt. Erwähnt sei noch, dass die Isobuttersäure, als solche, geringere Zähigkeit besitzt, als die normale Buttersäure, dass aber ihre Lösungen sich durch grössere Zähigkeit auszeichnen. Ein gleiches Verhältniss besteht bei den niederen Temperaturen zwischen den Lösungen des normalen- und Isopropylalkohols.

Die veröffentlichten Werthe gestatten uns ferner der in neuerer Zeit wiederholt besprochenen Frage näher zu treten, ob zwischen Contraction und Zähigkeit jene einfache von Poiseuille und Graham angenommene Beziehung besteht, nach welcher bekanntlich Zähigkeits- und Contractionsmaximum für wässrige Lösungen der verschiedensten

Flüssigkeiten zusammenfallen. Allerdings mussten bereits beim Beginne meiner Arbeiten durch die neueren Versuche von Sprung über Salzlösungen und namentlich die Versuche von Wijkander an Essigsäurelösungen jene Beziehungen von Poiseuille und Graham als höchst zweifelhaft angesehen werden.

Es zeigte sich denn auch bei meinen Versuchen in der That, dass bei Temperaturen von etwa 20° das Zähigkeitsmaximum meist nahezu oder völlig zusammenfällt mit dem Maximum der Contraction. Dagegen findet für höhere Temperaturen stets eine Verschiebung des Zähigkeitsmaximums statt, welche mit einer gleichzeitigen Abflachung der Curve verbunden ist. Je höher die Temperatur ist, um so grösser ist die Concentration der Lösung, welche die grösste Zähigkeit besitzt. Da unzweifelhaft bei den hier in Frage kommenden Lösungen bei niederen Temperaturen Hydratverbindungen in den Lösungen enthalten sind[1] und ebenso gewiss das Hydratwasser die Reibungsconstanten erheblich beeinflusst (siehe Sprung), so würden meine obigen Beobachtungen mit den Graham'schen Annahmen sehr wohl in Einklang zu bringen sein, dadurch dass man die Abflachung der Curve und Verschiebung des Zähigkeitsmaximums bei höherer Temperatur auf Dissociationsvorgänge der bei niedrigen Wärmegraden bestehenden Hydrate zurückführt. Sollten aber jene Beziehungen aufrecht erhalten werden, so müssten voraussichtlich für Temperaturen, welche unterhalb 20° liegen, jene Concentrationen, bei welchen das Zähigkeitsmaximum stattfindet, constant bleiben. Hierüber Versuche anzustellen, blieb mir erspart, da mittlerweile die bereits erwähnten Arbeiten von Pagliani und Battelli erschienen sind, in welchen sehr exacte Bestimmungen der Reibungsconstanten von wässrigen Lösungen der Alkohole bei 0° und 10° ausgeführt wurden. Es folgt aus diesen Versuchen zweifellos eine Verschiebung des Zähigkeitsmaximums auch bei niedriger Temperatur; die der grössten Zähigkeit entsprechende Concentration nimmt ab mit Abnahme der Temperatur (siehe die Curventafeln). Da nach den Untersuchungen von Kopp[2]) und Mendelejeff[3]) die Concentration des Contractionsmaximums, wenigstens für Mischungen von Wasser und Athylalkohol, nicht mit der Temperatur veränderlich ist, so findet keine einfache Beziehung zwischen Contraction und Zähigkeit statt. Doch ist es mir sehr wahrscheinlich, dass jenes Zusammenfallen

---

[1]) Ich erinnere hier unter Anderem an die bemerkenswerthen Beobachtungen von Alexejeff, nach welchen Wasser bei gewissen mittleren Temperaturen (ca. 40—70°) weit weniger Isobutyl und Isoamylalkohol löst als bei niederen oder höheren Temperaturen. Diese Beobachtungen sind nur erklärlich durch die Annahme von Hydratverbindungen.

[2]) Kopp, Pogg. Annalen Bd. 53, S. 356.

[3]) Mendelejeff, Pogg. Ann. Bd. 138, S. 121 und 251.

Fig. 1.

Methylalkohol.

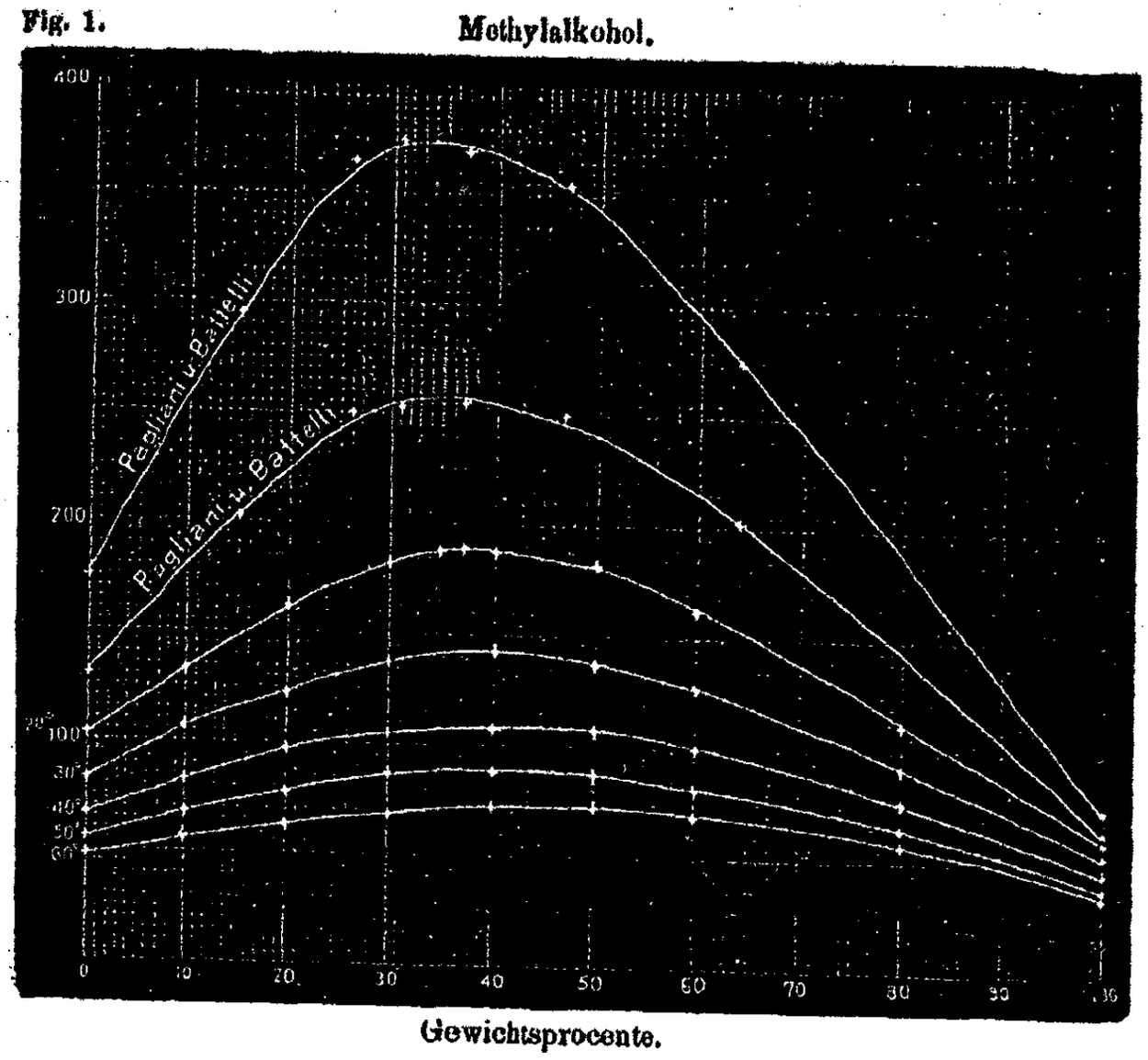


Fig. 2.

Aethylalkohol.

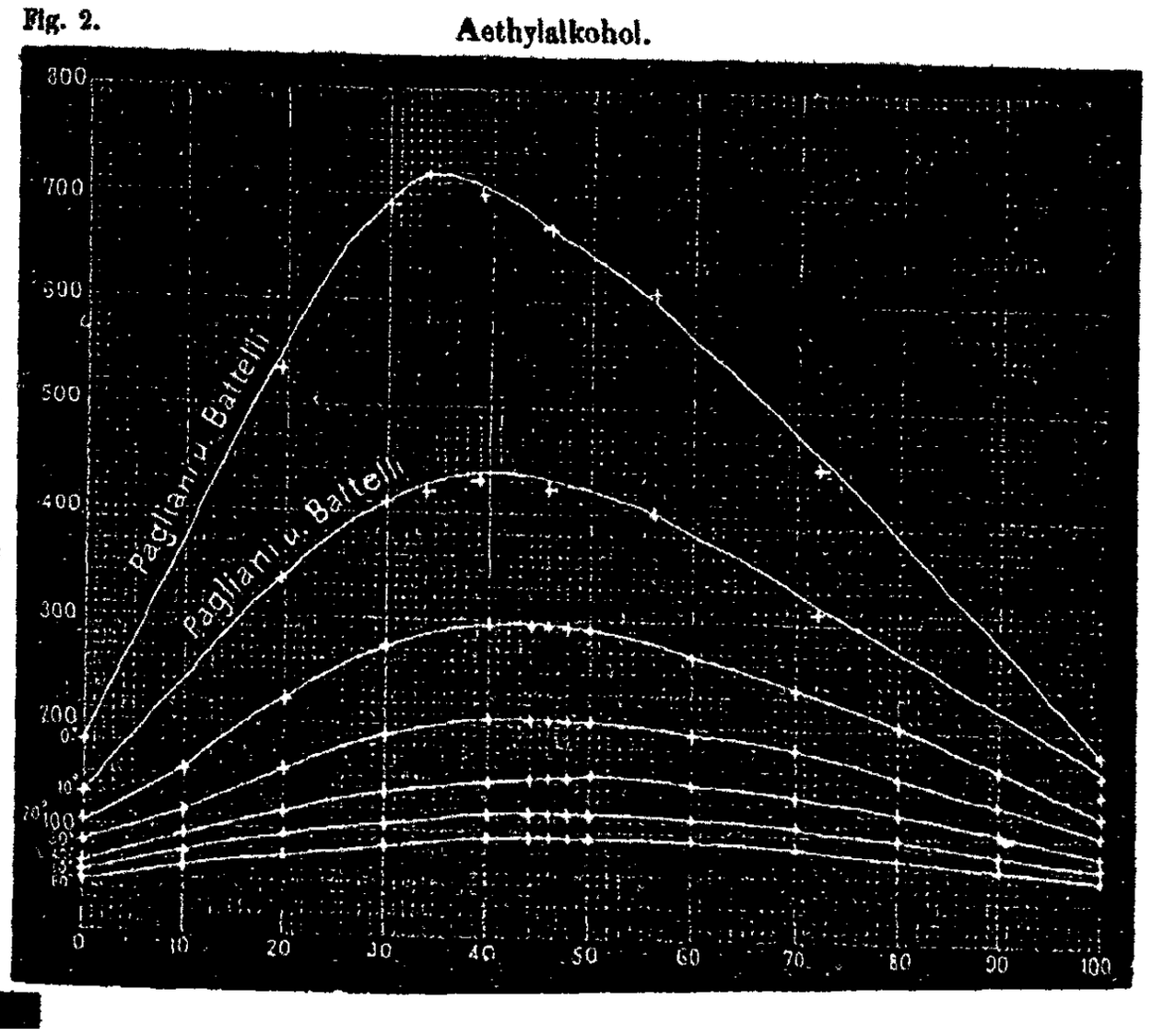
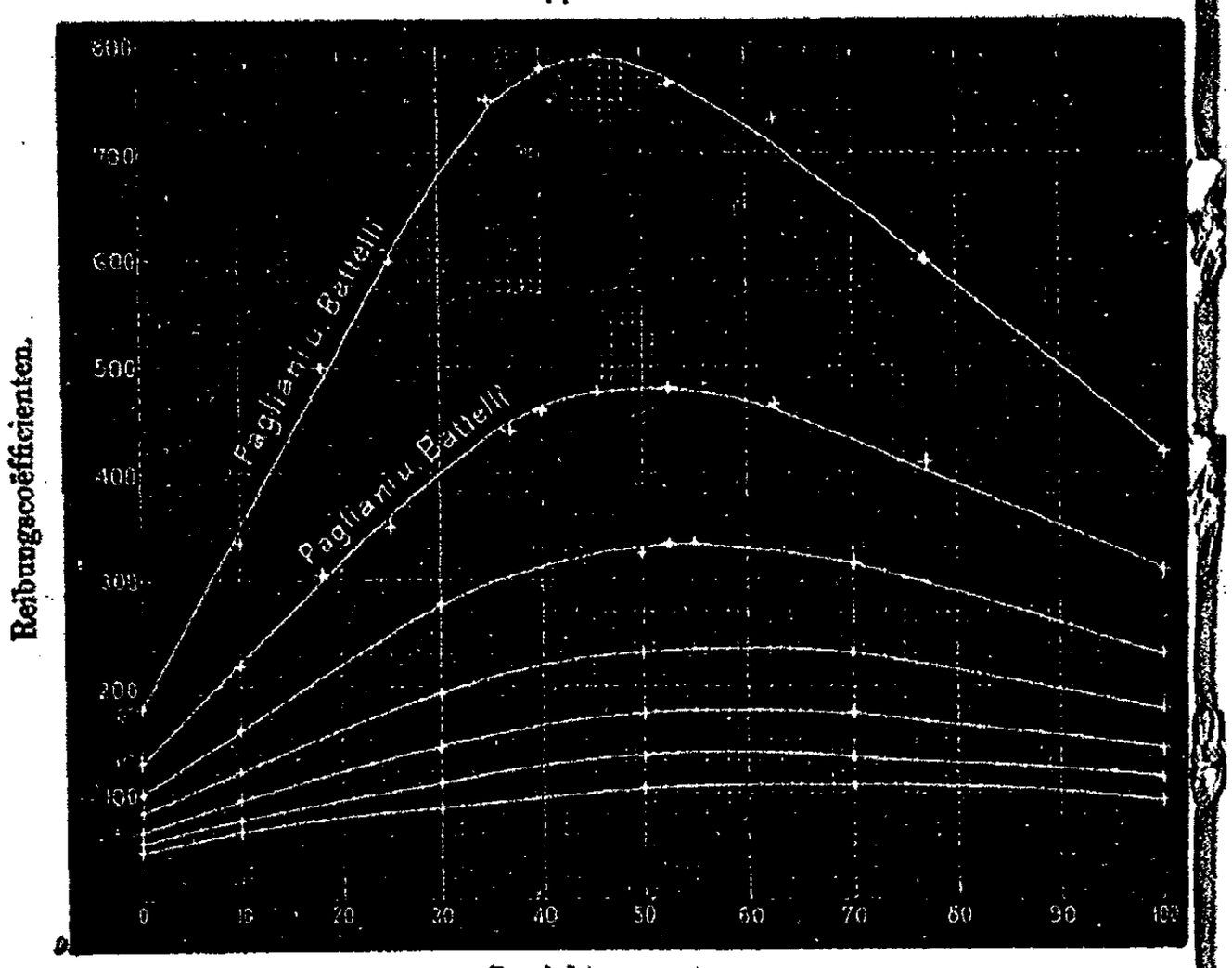


Fig. 3. **Propylalkohol.**



der Maxima für gewisse Temperaturen nicht ganz zufällig ist, und dass gewisse nähere Beziehungen zwischen jenen beiden Eigenschaften bestehen.

Es möge mir hier noch gestattet sein, dem Bedenken Ausdruck zu geben, ob die nach dem Ausflussverfahren berechneten Werthe η auch mit Recht als die Constanten der inneren Reibung angesehen werden dürfen.

Zunächst nimmt man an, dass die Substanz der Röhre keinen Einfluss ausübt auf die Grösse des Werthes η. Diese Annahme steht im engsten Zusammenhange mit der bekannten Hypothese der Wandschicht in capillaren Röhren, und ist scheinbar experimentell bestätigt worden durch Versuche Hagen's, welcher Ausflussbeobachtungen in messingnen Röhren angestellt hat, ohne dass sich die hier erhaltenen Ausflusszeiten von den in gläsernen Röhren von gleichen Dimensionen beobachteten unterschieden[1]). Dieser Schluss ist völlig demjenigen analog, welcher aus den Steighöhenbeobachtungen zwischen verticalen Platten aus verschiedenem Material fälschlich gezogen ist. Dieserhalb

[1]) Siehe Hagenbach, Pogg. Ann. Bd. 46, S. 423; Bd. 109, S. 414.

auf meine jüngst erschienene kleine Abhandlung: Einfluss der Temperatur auf den capillaren Randwinkel[1]) verweisend, halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass die nach dem Ausflussverfahren berechnete Constante η einen Factor enthält, welcher von der Adhäsion der Flüssigkeit zur Wandung abhängig ist, welcher mit der Temperatur variirt, aber bei derselben Temperatur für dieselbe Flüssigkeit und verschiedene Wandungen constant oder nahezu constant ist.

Mir scheint ferner die Frage noch nicht definitiv entschieden, ob nicht in engen Capillaren — aus mehrfachen Gründen — das specifische Gewicht der Flüssigkeit ein wesentlich anderes ist, als unter gewöhnlichen Verhältnissen. Selbst aber wenn wir aus den bekannten, schönen Versuchen von Röntgen[2]) und Schleiermacher[3]) folgern wollen, dass die Aenderung der Dichte zu gering ist, als dass dieselbe auf dem Wege des Experiments noch nachgewiesen werden könnte, so bleibt es doch sehr fraglich, ob nicht geringe Aenderungen der Dichte grosse Aenderungen der Zähigkeit hervorrufen.

Schliesslich darf aber vor Allem nicht übersehen werden, dass die Wandschicht in capillaren Röhren für verschiedene Flüssigkeiten sicherlich verschieden stark ist. Ich verweise dieserhalb auf die Versuche von Bède[4]). Wenn nun schon von einigen Forschern[5]) die Dicke der Wandschicht für so beträchtlich gehalten wird, dass dieselbe bei der Bestimmung der Capillaritätsconstanten nicht unberücksichtigt bleiben darf, so bleibt zu bedenken, dass bei der Bestimmung der Reibungsconstanten nicht die erste, sondern die vierte Potenz des Röhrenradius in Betracht kommt. Es wäre selbst nicht unmöglich, dass die Berechnung der specifischen Zähigkeiten verschiedener Flüssigkeiten bei Benutzung von Röhren verschiedener Weite Unterschiede ergiebt, welche auf den Einfluss der Wandschicht zurückzuführen sind.

Anmerkung. Lässt man die aus Poiseuille's Apparaten ausfliessende Flüssigkeit von der kreisförmigen horizontalen Erdfläche einer knieförmig gebogenen und an der Ausflussmündung des Apparates befestigten Capillare abtropfen, so verhalten sich die Volumina der Tropfen wie die Steighöhen der betreffenden Flüssigkeiten in capillaren Röhren. Es ist nun die im Volumen v des Apparates enthaltene Tropfenzahl gleich der Ausflusszeit des Volumens v dividirt durch die Abtropfzeit des Tropfens. Für das Verhältniss obiger Tropfenzahlen

[1]) J. Traube, Journ. pr. Chem. N. F. Bd. 31, S. 514.
[2]) Röntgen, Wiedem. Ann. Bd. 3, S. 321.
[3]) Schleiermacher, Wiedem. Ann. Bd. 8, S. 52.
[4]) Bède, Mémoires couronnés de Bruxelles T. XXX. 1861.
[5]) Siehe Volkmann, Wiedem. Ann. Bd. XVIII.

zweier Flüssigkeiten kann der reciproke Werth des Verhältnisses der Tropfenvolumina V_1 und V_2, bezw. die Steighöhen h_1 und h_2 gesetzt werden, für die Ausflusszeiten sind die Reibungsconstanten η_1 und η_2 zu setzen. Bezeichnet τ_1 und τ_2 die Abtropfzeit, so ergiebt sich die Gleichung: $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{h_1}{h_2}$.

Diese Gleichung verdient vielleicht einiges Interesse, sie sagt aus, dass die Abtropfzeiten proportional sind den Producten aus Reibungsconstanten und Steighöhe. Auch ist aus dieser Gleichung in Beziehung zu den von mir beobachteten Werthen leicht ersichtlich, dass keine einfache Beziehung zwischen Capillaritäts- und Reibungsconstanten besteht. Dagegen deutet obige Gleichung auf die schon aus anderen Gründen vorausgesehenen nahen Beziehungen hin, welche zwischen Reibungsconstanten, Diffusionscoëffieienten und Molekularvolumen bestehen müssen. Auch verdienen die Producte aus Reibungs- und Capillaritätsconstanten (d. h. die Abtropfzeiten) vielleicht als Constanten einige Beachtung.

Hannover. Analytisch-chemisches Laboratorium.

---

189. J. Traube: Methode zur Bestimmung des Fuselöls.

(Eingegangen am 12. April 1886; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vielfachen in neuester Zeit seitens der Behörden angeordneten Branntweinuntersuchungen haben mich veranlasst, die wesentlichsten der vorgeschlagenen und zumeist angewandten Untersuchungsmethoden einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Leider zeigte sich der nahezu gänzliche Mangel einer brauchbaren Methode und der hieraus hervorgehende Uebelstand, dass Methoden bei der Untersuchung der Branntweine eine Rolle spielen, welche als völlig werthlos zu bezeichnen sind und zu gröbsten Irrthümern Veranlassung geben können.

Hierher gehören namentlich die colorimetrischen Methoden, deren eine auf der Röthung bezw. Bräunung der Branntweine beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, die andere auf der Rothfärbung durch Anilin und Salzsäure beruht. Ich verweise auf meine demnächstige ausführlichere Mittheilung in einer der nächsten Nummern der Zeitschrift für Spiritusindustrie, wo ich auf jene Methoden näher eingehen

werde. Auch nehme ich an jener Stelle Gelegenheit, die Röse'sche Methode[1]), welche von den bisher veröffentlichten am ehesten Beachtung verdient, näher zu berühren.

Hier möchte ich nur in kurzen Zügen einer capillarimetrischen Methode Erwähnung thun, welche es gestattet, bis etwa $^1/_{50}$ pCt. Fuselöl schnell und sicher zu bestimmen.

In verschiedenen physikalisch-chemischen Arbeiten[2]) wurde von mir dargethan, dass die capillare Steighöhe wässriger Lösungen organischer Stoffe einer Reihe bei gleichem Procentgehalt oft sehr beträchtlich abnimmt mit wachsendem Molekulargewicht des gelösten Körpers. Dieser Umstand legte die Annahme nahe, dass schon ein sehr geringer Gehalt an Fuselöl in den Branntweinen (namentlich bei einiger Verdünnung) sich durch Erniedrigung der Steighöhe bemerkbar machen müsse. Ebenso ergab sich aus meinen bisherigen Arbeiten, dass die in den Fuselölen in namhafter Menge vorkommenden Stoffe, wie die Propyl- und Butylalkohole, die verschiedenen Aldehyde einschliesslich des Furfurols die Steighöhe stärker erniedrigten als der Aethyl-, weniger als der Amylalkohol. Auch war vorauszusehen, dass die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Fuselöle bezw. Branntweine auf obige Methode einen nicht in Betracht kommenden Einfluss ausüben konnten, eine Annahme, welche durch den Versuch bestätigt wurde.

Die Beobachtung der Steighöhe geschah mittelst des von mir Journ. pr. Chem. S. 177 u. 178 näher beschriebenen Apparates unter Beobachtung der dort näher bezeichneten Vorsichtsmaassregeln. Bei einiger Uebung ist es leicht möglich, auch ohne Lupe $^1/_{10}$ mm mit Sicherheit abzuschätzen.

Mit jenem Apparate wurden eine Anzahl Lösungen untersucht, welche 0.1—1 Vol. von Marquardt in Bonn bezw. von Kahlbaum bezogenen rohen Fuselöls resp. reinen Isoamylalkohols in einem Weingeist gelöst enthielten, dessen specifisches Gewicht stets demjenigen von 20 Volumprocent entsprach. In folgender Tabelle (siehe Seite 894) finden sich unter h die beobachteten Steighöhen in Millimetern. Jede Beobachtung wurde wiederholt ausgeführt und zwar meist nach vorhergegangenem Trocknen der Röhren.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass unterhalb 0.5 pCt. die Steighöhenwerthe für die verschiedenen Fuselöle höchst annähernd übereinstimmen. Da als Maximalgrenze in Bezug auf die Gesundheitsschädlichkeit der Branntweine 0.3 pCt. Fuselöl angesehen zu werden pflegt, so haben nur die Werthe unterhalb jener Grenze praktischen Werth, und hier wird es möglich sein, Unterschiede im Fuselgehalt, welche noch weit weniger als 0.1 pCt. betragen, mit Sicherheit zu bestimmen.

[1]) Diese Berichte XIX, Referate S. 184.
[2]) Diese Berichte XVII, 2294 und Journ. pr. Chem. N. F. 31. 177 u. 514.

Volumprocentgehalt von 20proc. Weingeist	Kartoffelfuselöl (Marquard) h mm		Maisfuselöl (Kahlbaum) h mm		Melassefuselöl (Kahlbaum) h mm		Kornfuselöl (Kahlbaum) h mm		Reiner Isoamylalkohol h mm	
0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
0.1	49.2	49.25	49.1	49.1	49.0	49.0	49.0	49.0	48.6	48.65
0.2	48.25	48.25	48.05	48.05	48.0	48.0	48.0	48.0	47.5	47.5
0.3	47.5	47.55	47.5	47.5	47.45	47.5	47.45	47.4	46.9	46.95
0.4	47.1	47.05	46.95	46.95	46.9	46.9	46.85	46.9	46.3	46.4
0.5	46.6	46.6	46.45	46.4	46.3	46.25	46.35	46.4	45.9	45.85
0.6	46.2	46.2	45.85	45.85	45.8	45.85	45.8	45.7	45.2	45.2
0.7	45.5	45.5	45.1	45.1	45.0	45.0	44.9	44.9	44.3	44.35
0.8	44.9	44.85	44.15	44.25	44.2	44.25	44.0	43.9	43.45	43.4
0.9	44.3	44.3	43.6	43.55	43.6	43.6	43.4	43.4	42.4	42.4
1	43.95	43.9	43.0	43.0	43.05	43.05	42.6	42.6	41.7	41.75

Soll ein Branntwein auf seinen Fuselgehalt geprüft werden, so nimmt man mittelst der Westphal'schen Wage sein specifisches Gewicht[1]). Mittelst einer Verdünnungstabelle wird der Branntwein sodann auf annähernd 20 Volumprocent gebracht. Die Steighöhe, verglichen mit der des reinen 20 volumprocentigen Weingeists, zeigt ohne Weiteres an einer empirischen Skala den Gehalt des verdünnten Branntweins an Fuselöl an. Auf diesem Wege kann man leicht in wenigen Minuten eine Branntweinuntersuchung ausführen.

Die specifische Gewichtsbestimmung mittelst der Wage liefert genügende Genauigkeit, da selbst ein Fehler von 0.001 (= ½ pCt. Alkohol) im specifischen Gewicht in meiner Röhre nur etwa 0.4 mm Steighöhendifferenz erzeugt, d. h. eine geringere Erniedrigung hervorbringt wie $^1/_{20}$ pCt. Fuselöl.

Auch Temperaturunterschiede bewirken nur eine geringe Correction. Einem Temperaturgrade entspricht für meine Röhre kaum 0.2 mm Steighöhendifferenz.

Bezüglich eigener Untersuchungen sei hier bemerkt, dass von etwa 12 von mir auf capillarimetrischem Wege untersuchten Branntweinen nur 2 bis 3 mehr als 0.1 pCt. Fuselöl enthielten, während die meist sehr erhebliche Furfurol- und Schwefelsäurereaction leicht zu Irrthümern hätte Veranlassung geben können.

[1]) Es ist nur dann eine Destillation erforderlich, wenn wie bei den Liqueuren u. s. w. das specifische Gewicht des Destillats wesentlich von dem des Getränks abweicht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Firma C. Gerhard in Bonn, Lager chemischer Utensilien, von mir geprüfte Capillarapparate liefert, welche für bestimmte Temperaturen direct den Fuselgehalt von auf 20 Volumprocent verdünnten Branntweinen anzeigt. Auch liefert die genannte Firma entsprechend construirte Capillaralkoholometer, welche für Gemische von Alkohol und Wasser den Alkoholgehalt ebenso schnell als mittelst Aräometer mit einer die pyknometrische Bestimmung übertreffenden Genauigkeit zu bestimmen erlauben.

Hannover, analytisch-chemisches Laboratorium.

190. J. Plöchl: Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. Hinsberg über Chinoxaline.

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich ein Oxydihydrotoluchinoxalin beschrieben, welches früher[2]) von Hrn. Hinsberg auf anderem Wege dargestellt worden ist.

Der um 140° differirende Schmelzpunkt der beiden Verbindungen veranlasste Hrn. Hinsberg, seine Versuche zu wiederholen[3]), wobei er fand, dass der von ihm früher angegebene Schmelzpunkt von 124° auf 95° corrigirt werden müsse, dass übrigens sich derselbe durch Oxydation der Substanz an der Luft fortwährend ändere, bis die Bildung von Oxytoluchinoxalin erreicht und der Schmelzpunkt bei 264° constant bleibt.

Da nun die von mir dargestellte Verbindung gegenüber der von Hinsberg erhaltenen ihre Entstehung einem ganz glatt verlaufenden Reductionsprocess aus einer wohl charakterisirten, einheitlichen Substanz verdankt und einen ganz bestimmten, unveränderlichen Schmelzpunkt zeigt, so wird sich wohl jedermann sofort die Gewissheit aufdrängen, dass die Verbindung des Hrn. Hinsberg eine von der meinen verschiedene sei, was nicht undenkbar ist, oder dass die von Hrn. Hinsberg dargestellte Substanz nicht ganz rein sei.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 6.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2870.

[3]) Diese Berichte XIX, 483.

Statt dessen kommt Hr. Hinsberg zu dem gewiss überraschenden Schluss, dass der von mir dargestellte, bei 265° schmelzende Körper wohl keine einheitliche Verbindung sei.

Den Fachgenossen wird es nicht schwer fallen, hier das Richtige herauszufinden; ich bemerke indess, dass inzwischen Hr. Leuckart[1]) in der Lage war, meine Angabe gegenüber den Beobachtungen von Hrn. Hinsberg allenthalben zu bestätigen.

München, Laborat. der königl. techn. Hochschule.

191. Richard Wagner: Ueber die Verbindungen der Schwermetallfluoride mit den Fluoriden des Ammoniums, Kaliums und Natriums.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. April.)

Da unsere Kenntniss der Fluorverbindungen noch immer eine lückenhafte ist, namentlich in Bezug auf die Doppelsalze, welche die Schwermetallfluoride mit den Fluoriden der Alkalimetalle Ammonium, Kalium und Natrium bilden, so habe ich es vor einiger Zeit unternommen, dieselben näher zu untersuchen, und ich theile im Folgenden die erhaltenen Resultate kurz mit, indem ich mir eine ausführliche Mittheilung vorbehalte. Meine Untersuchungen haben sich erstreckt auf die Metalle Zinn, Chrom, Zink, Eisen, Nickel und Kobalt.

Die Doppelverbindungen des Zinnfluorids mit den oben genannten drei Alkalifluoriden sind bereits von Marignac untersucht worden. Ich stellte die analogen Doppelsalze des Zinnfluorürs dar, indem ich Zinnoxydulhydrat in frischgefälltem Zustande in saure Ammonium- Kalium- resp. Natriumfluoridlösung bis zur Sättigung eintrug. So erhielt ich die schön krystallisirenden Salze $SnF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$ für das Ammoniumsalz, $3SnF_2 + 2KF + H_2O$ für das Kaliumsalz und $3SnF_2 + 2NaF$ für das Natriumsalz.

Von den Doppelverbindungen, welche das Chromsesquifluorid eingeht, vermochte ich die Salze

$Cr_2F_6 + 6NH_4F$, $Cr_2F_6 + 4KF + 2H_2O$, $Cr_2F_6 + 4NaF + H_2O$

durch Mischung der Lösungen von Chromsesquifluorid und der entsprechenden drei anderen Fluoride darzustellen, während ich ein

[1]) Diese Berichte XIX, 174.

zweites Ammoniumsalz, $CrF_6 + 4NH_4F + 2H_2O$, durch Einleiten von Ammoniak in eine wässrige Chromfluoridlösung, Ausschüttelung derselben mit absolutem Alkohol und durch Lösen der ausgeschüttelten Masse in wässriger Flusssäure in smaragdgrünen Octaëdern erhielt. Das Kalium- und Natriumdoppelsalz des Zinkfluorids stellte ich durch Mischung der entsprechenden Lösungen dar und erhielt Salze von der Zusammensetzung $ZnF_2 + KF$, ferner $ZnF_2 + NaF$. Ein Ammoniumsalz konnte ich auf diesem Wege nicht darstellen. Wird jedoch frischgefälltes Zinkoxyhydrat in eine Lösung von Ammoniumfluorid in stark concentrirtem Ammoniak eingetragen, so krystallisiren aus der mit Zinkoxydhydrat gesättigten Lösung wasserhelle, mit eigenthümlicher Streifung versehene Krystalle von der Zusammensetzung $ZnF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$ aus.

Die Doppelverbindungen des Eisenfluorids mit den Fluoriden der Alkalimetalle sind zum Theil bereits von Berzelius, Marignac und Niclès untersucht worden. Ich erhielt das von Marignac hinsichtlich der Zusammensetzung und Krystallform angeführte Ammoniumdoppelsalz, $FeF_6 + 6NH_4F$, dadurch, dass ich zu einer flusssauren Lösung von Eisenfluorür bis zur nahen Neutralisation Ammoniak fügte und die Lösung eindampfte. Das Kaliumdoppelsalz, $Fe_2F_6 + 6KF$, welches Berzelius bereits erwähnte, und das Salz $Fe_2F_6 + 6NaF$ erhielt ich dadurch, dass ich eine Lösung von Eisenfluorid zu überschüssiger Kalium- resp. Natriumfluoridlösung gab; beide Salze sind weiss.

Ein Doppelsalz des Eisenfluorürs mit Ammoniumfluorid erhielt ich in zwei Verbindungsverhältnissen: $FeF_2 + NH_4F + 2H_2O$ und FeF_2 $2NH_4F$, erstes als grünes Salz von octaëdrischem Habitus, das zweite braun gefärbt. Beide Doppelsalze entstehen durch Einleiten von Ammoniak in eine Eisenfluorürlösung. Das grüne Salz bildet sich zuerst und verwandelt sich durch längeres Einleiten von Ammoniak in das braune. Das Kaliumsalz, $FeF_2 + KF + 2H_2O$, erhielt ich als eine schön fleischfarbene Verbindung durch Mischung der entsprechenden Lösungen. Berzelius beschreibt ein grünes Salz, $FeF_2 + KF$, welches durch Mischung von Kaliumfluorid und Eisenoxydulsulfat entstehen soll. Ich erhielt aus diesen beiden Lösungen das eben beschriebene braune Salz. Ein Natriumdoppelsalz scheint, meinen Untersuchungen nach, nicht zu bestehen.

Die Verbindungen des Kobaltfluorürs und Nickelfluorürs mit den Alkalifluoriden stellte ich durch Mischung der entsprechenden Lösungen dar und erhielt rosa gefärbte Kobaltverbindungen von der Zusammensetzung $CoF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$, $CoF_2 + KF + H_2O$, CoF_2 $+ NaF + H_2O$. Die entsprechenden Nickelverbindungen, NiF_2 $+ KF_2 + H_2O$ und $NiF + NaF + H_2O$, sind schwefelgelb gefärbt, das Ammoniumdoppelsalz, $NiF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$, ist blassgrün.

Im Anschluss hieran gebe ich eine Tabelle der von mir dargestellten und untersuchten Doppelsalze:

$SnF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$
$3SnF_2 + 2KF + H_2O$
$3SnF_2 + 2NaF$
$Cr_2F_6 + 6NH_4F$
$Cr_2F_6 + 4NH_4F + 2H_2O$
$Cr_2F_6 + 4KF + 2H_2O$
$Cr_2F_6 + 4NaF + 2H_2O$
$TnF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$
$TnF_2 + KF$
$TnF_2 + NaF$
$FeF_6 + 6NH_4F$
$FeF_6 + 6KF$
$FeF_6 + 6NaF$
$FeF_2 + NHF + 2H_2O$
$FeF_2 + 2NH_4F$
$FeF_2 + KF + 2H_2O$
$NiF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$
$NiF_2 + KF + H_2O$
$NiF_2 + NaF + H_2O$
$CoF_2 + 2NH_4F + 2H_2O$
$CoF_2 + KF + H_2O$
$CoF_2 + NaF + H_2O$.

Berlin, anorg. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

192. C. Loring Jackson und John F. Wing: Ueber Benzoltrisulfosäure.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgende Mittheilung enthält die Beschreibung einer neuen Methode zur Bereitung von Benzoltrisulfosäure — bisher nur durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf Benzol in einer eingeschlossenen Röhre auf 280—290° erzeugt[1]) —, welche diese Substanz statt einer der unzugänglichsten zu einer der zugänglichsten unter den seltneren aromatischen Verbindungen macht, da sie sich durch Erhitzen von benzol-*m*-di-

[1]) Senhofer, Ann. Chem. Pharm. 174, 243.

sulfosaurem Kalium (oder auch benzolmonosulfosaurem Salz) mit gewöhnlicher Schwefelsäure in einer Porzellanschale bildet. Wir sind augenblicklich mit dem Studium der Derivate der Benzoltrisulfosäure beschäftigt, einige von denselben werden wir am Ende dieser Mittheilung beschreiben und hoffen später die Anwendbarkeit unserer Methode auch bei anderen Substanzen ausser Benzol zu prüfen.

Als die besten Bedingungen zur Bereitung der Benzoltrisulfosäure haben sich uns die folgenden ergeben: Das benzol-*m*-disulfosaure Kalium, welches man nicht von seinem Krystallwasser zu befreien braucht, wird in einer Porzellanschale mit gewöhnlicher Schwefelsäure in dem Verhältniss von 5 Theilen des Salzes auf 6 Theile der Säure gemischt; es ist nicht rathsam, hierbei mehr als 35 g des Salzes bei einer Operation in Angriff zu nehmen. Beim Erhitzen löst sich dieses zuerst in der Säure unter Aufbrausen in Folge des Entweichens des Krystallwassers. Sobald das Aufbrausen sein Ende erreicht hat, was bald nach der völligen Lösung des Salzes eintritt, beginnt die Schwefelsäure sich in schweren weissen Nebeln zu verflüchtigen ohne Blasen zu bilden; diese erscheinen aber nach 4—5 Minuten langem Erhitzen. Die Entwickelung der Dämpfe vermindert sich und bald darauf wird die Masse teigartig und fängt an aufzuschwellen. In diesem Moment muss man die Flamme entfernen und die Reaction ist als vollendet zu betrachten. Das Product, eine röthlich braune, nicht sehr dunkel gefärbte Masse, im Falle man während der ersten Erhitzungsperiode eine Verkohlung sorgfältig vermieden hat, wird in Wasser aufgelöst, man fügt dann einen Ueberschuss von Baryumcarbonat hinzu und entfernt darauf das Baryumsulfat und den Ueberschuss des Carbonats durch Filtration. Das in der Lösung befindliche Baryum wird durch eine hinreichende Menge von Kaliumcarbonat niedergeschlagen und die Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren genügt zur Reinigung des benzoltrisulfosauren Kaliums. Eine weitere Menge des Salzes kann man durch Auskochen des Baryumcarbonats und Sulfats mit verdünnter Potaschelösung, Filtration nach dem Erkalten und Concentriren erhalten, da das benzoltrisulfosaure Baryum sehr spärlich in Wasser löslich ist. Benzolmonosulfosaures Kalium liefert auch das trisulfosaure Salz, wenn man es der oben beschriebenen Behandlung unterwirft, indessen nicht so glatt.

Dass diese Bildung der Benzoltrisulfosäure der Gegenwart von saurem Kaliumsulfat zuzuschreiben ist, haben wir durch besondere Versuche bewiesen, indem wir eine Probe von Benzolmono- (oder di-) sulfosäure einerseits mit Schwefelsäure allein, andererseits mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat unter denselben Bedingungen erhitzten. Im ersteren Falle vermochten wir keine Spur von Trisulfosäure in dem Product aufzufinden, während es sich beständig im zweiten Falle bildete.

Wir haben die Einwirkung nur auf ein anderes Salz in dieser Hinsicht studirt, das Aluminiumsulfat, welches die Bildung des Trisulfonats ebenfalls veranlasste, indessen wirkte dasselbe, wenn man aus dem einzigen Versuche, welchen wir ausgeführt haben, schliessen darf, nicht so energisch wie das saure Kaliumsulfat.

Unsere Versuche scheinen uns zu zeigen, dass die Bildung der Toluoltrisulfosäure nach der Methode von Claësson[1]) — Erhitzen des α-toluoldisulfosauren Kaliums mit Chlorsulfonsäure — eher der Gegenwart des sauren Kaliumsulfats als der Chlorsulfosäure zuzuschreiben ist.

Wir haben das Chlorid der Benzoltrisulfosäure, Schmelzpunct 184°, und das Amid, Schmelzpunct 306°, dargestellt.

Erhitzt man das benzoltrisulfosaure Kalium mit drei Molekülen Kaliumcyanid, so verwandelt es sich in ein Nitril, welches durch Verseifung eine Säure lieferte, welche über 300° schmolz und ein Silbersalz gab, das 60,86 pCt. Silber enthielt, während sich für ein Salz der dreibasischen Säure $C_6H_3(COOH)_3$ 61.02 pCt. berechnet. Diese Säure war also Trimesinsäure. Wenn bei diesem Process keine intramolekulare Umlagerung stattgefunden hat, so besitzt die Benzoltrisulfosäure demnach die symmetrische Constitution (1. 3. 5), ein Resultat, welches in Uebereinstimmung mit der Bildung des Phloroglucins beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd ist[2]).

Die ausführliche Beschreibung unserer Versuche nebst den analytischen Daten werden wir in den Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences veröffentlichen.

Harvard-Universität. Cambridge, 8. März 1886.

---

193. C. Loring Jackson und John F. Wing: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Tribenzylamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man trocknes Tribenzylamin und Natrium in einer Probirröhre mit einander erhitzt, so nimmt das Natrium etwas unter seinem Schmelzpunkt eine intensive Purpurfarbe an, welche noch deutlicher wird, sobald die Temperatur steigt. Um diese auffallende Reaction sorgfältiger zu studiren, erhitzten wir in einer Retorte trocknes Tribenzylamin mit etwas mehr als der Hälfte seines Gewichts an

[1]) Diese Berichte XVI, 307.

[2]) Beilstein's Handbuch der organischen Chemie S. 847.

Natrium gemischt, welches zuvor in sehr kleine Stücke zerschnitten wurde; die Farbenveränderung begann, als das Paraffinbad auf 150—160° stand, sie erreichte ihr Maximum aber erst bei 190—200°, auf welcher Temperatur die Mischung zwei bis drei Stunden gehalten werden musste. Als Einwirkungsproducte erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, welcher während des Erhitzens überdestillirte und einen Rückstand in der Retorte, der aus einer schwarzen, geschmolzenen Masse bestand, welche die Natriumstückchen umgab.

Der Kohlenwasserstoff, dessen Menge zwischen 48 und 56 pCt. des angewandten Tribenzylamins betrug, wurde fractionirt und erwies sich hierdurch der Hauptsache nach als Toluol, welches mit 8—10 pCt. Benzol gemischt war; das Benzol wurde durch seinen Siedepunkt und durch sein Erstarren bei niedriger Temperatur, das Toluol durch seinen Siedepunkt und durch Umwandlung in Dinitrotoluol identificirt. Ausser etwas Tribenzylamin war keine Substanz vorhanden, welche höher als Toluol siedete. Die Gegenwart des Tribenzylamins war zweifellos eine rein zufällige.

Aus dem Rückstand in der Retorte haben wir bis jetzt, ausser unverändertem Tribenzylamin und Natrium, Natriumcyanid, Lophin, eine blaue Base, welche ein gelbes und dem Anscheine nach auch ein röthliches Clorid lieferte, und endlich eine braune Substanz, welche durch Reduction der gefärbten Base entstanden zu sein scheint. Wir haben uns indessen bis jetzt keineswegs überzeugt, dass diese die einzigen hierbei entstehenden Substanzen sind. Das Natriumcyanid macht nur ein Viertel der Gesammtmenge der Producte aus, welche aus dem angewendeten Tribenzylamin erhalten werden konnten, wie sich aus zwei mit je einem Gramm des Amins ausgeführten und überraschend genau übereinstimmenden Versuchen ergab. Das Lophin wurde durch Auskochen des Retortenrückstandes mit heissem Benzol und Behandeln des derart nach dem Verdampfen des Benzols gewonnenen Extractes mit Chloroform dargestellt, in welchem letzteren das Lophin sehr schwer löslich ist. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt und durch seinen Schmelzpunkt, 273° (uncorr.), während Radziszewski 275° fand, ferner durch den seines Chlorids, 154° anstatt 155°, und die Analyse seines Chlorids identificirt. Dass das Lophin nicht durch die Einwirkung der Wärme allein aus dem Tribenzylamin, wie bei den Versuchen von Brunner[1]) bei der Destillation des Tribenzylamins entstanden war, wurde durch einen besonderen Versuch dargethan, wobei Tribenzylamin allein auf 230° (d. i. 40° höher als die Durchschnittstemperatur unserer Reaction betrug) erhitzt wurde und kein Toluol abgab, sondern völlig unverändert erschien.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 151, 133.

Die von dem Lophin abfiltrirte Chloroformlösung enthält die braune und die blaue Substanz nebst unzersetztem Tribenzylamin, vielleicht aber auch eine purpurfarbene Base, sowie eine grüne, nicht basische Verbindung; indessen haben wir uns nach einigen Versuchen, die neuen Substanzen in einen zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen, überzeugt, dass dies nur unter Anwendung bedeutender Substanzmengen möglich ist, und da deren Herstellung wegen der schlechten Ausbeuten überaus zeitraubend ist, beschlossen wir, diese Notiz mit der Bitte zu veröffentlichen, uns das betretene Arbeitsgebiet auf einige Zeit zu überlassen.

Wir wollen hier nur noch bemerken, dass vorläufigen Versuchen nach das Dimethylbenzylamin unter den beim Tribenzylamin angewendeten Bedingungen eine gefärbte Substanz liefert, Dimethylanilin hingegen nicht. Indessen hoffen wir mit dem letzteren unter veränderten Bedingungen ein besseres Resultat zu erzielen.

Cambridge, Harvard-Universität, 8. März 1886.

194. C. Loring Jackson und John F. Wing: Ueber die directe Umwandlung der aromatischen Sulfosäuren in die entsprechenden Amidoverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Hoffnung, dass Natriumamid beim Erhitzen mit aromatischen Sulfosäuren diese in ihre entsprechenden Amine verwandeln würde, ähnlich wie Alkalihydrat oder Cyanid unter denselben Bedingungen das betreffende Phenol oder Nitril liefert, stellten wir Natriumamid nach der Methode von Beilstein und Geuther[1]) dar, und erhitzten dasselbe mit benzolsulfosaurem Kalium. Es ergab sich, dass wir uns nicht geirrt hatten, es bildete sich Anilin. Das beste Resultat erhielten wir beim Zusammenreiben des trocknen Salzes mit nahezu der theoretischen Menge des Natriumamids und vorsichtiges Erhitzen der Mischung in einer Reagenzröhre, bis die anfangs gebildeten geschmolzenen Tropfen sich durch die gänzliche Masse verbreiteten, während Dämpfe mit dem Geruch des Anilins übergingen; die hierbei verlorene Menge war indessen unbedeutend. Die Hitze darf aber

[1]) Ann. Chem. Pharm. 108, 88.

nicht so hoch gesteigert werden, dass die braunen Tröpfchen Zeichen der Zersetzung zeigen. Nach dem Erkalten der Masse behandelt man dieselbe mit Wasser und destillirt mit Dampf über; die Gegenwart des Anilins in dem trüben Destillat liess sich an dem Geruch, seiner Reaction mit Chlorkalk und der Analyse seines Chlorhydrats erweisen. Die Ausbeute an demselben betrug etwa 10 pCt. der theoretischen Menge, jedoch hoffen wir die Quantität des Anilins durch sorgfältigere Regulirung der Reactionsbedingungen noch zu vermehren.

In dem Rückstande, welcher sich nicht löste, als das Destillat mit verdünnter Salzsäure erhitzt wurde, befand sich Diphenylamin, kenntlich an seinem Schmelzpunkt und der blauen Farbe, welche es mit concentrirter Salpetersäure lieferte. Es scheint hiernach, als ob das von uns verwendete Natriumamid zum Theil aus der Verbindung Na_2NH bestanden hätte, während Beilstein und Geuther für ihr Natriumamid die Formel $NaNH_2$ begründeten. Die Erklärung dieser Differenz kann wahrscheinlich in der Thatsache gefunden werden, dass unser Amid einen Ueberschuss von Natrium enthielt, während bei den Versuchen jener Forscher die Einwirkung des Ammoniaks solange fortgesetzt wurde, bis alles Natrium aufgebraucht war.

Behandelt man benzoldisulfosaures Kalium ebenso, nur mit dem Unterschiede, dass man die Lösung des Productes mit Aether auszieht anstatt mit Wasserdampf zu destilliren, so bekommt man ein Product, welches die folgenden Reactionen auf *m*-Phenylendiamin gab: die in einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure gelöste Base wurde gelb beim Hinzufügen einer Spur von Natriumnitrit; gab einen tief rothbraunen Niederschlag, als das Chlorhydrat mit einer Natriumnitritlösung behandelt wurde; und einen purpurrothen Niederschlag mit Diazobenzolnitrat, welcher beim Hinzufügen von Ammoniak gelb wurde; das Roth war indessen mehr purpur als das des Chrysoïdins. Bevor wir deshalb mit voller Sicherheit die Gegenwart des Phenylendiamins behaupten können, müssen die Versuche in einem grösseren Maassstabe wiederholt werden.

Aus den beschriebenen Resultaten geht hervor, dass diese Reaction eine ausgezeichnete Methode zur directen Umwandlung der aromatischen Sulfosäuren in die Amine darbietet, welche zur Bereitung neuer Verbindungen und zur Lösung von Constitutionsfragen dienen mag.

Auch schlagen wir vor, das Natriumamid auf gewisse andere organische Verbindungen in Einwirkung zu bringen und haben bereits beobachtet, dass es mit einer Lösung von Tribromanilin in Toluol in der Kälte eine intensive Purpurfarbe annimmt.

Harvard-Universität, Cambridge, 8. März.

195. Alfred Einhorn: Ueber die Py-1-Chinolyl-α-Oxypropionsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. April.)

Im 18. Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte haben die HH. von Miller und Spady [1]) einerseits und ich [2]) andererseits eine Verbindung beschrieben, welche bei der Einwirkung von Chloral auf Chinaldin entsteht. Dieses Reactionsproduct vermochten die HH. von Miller und Spady durch Behandlung mit wässerigem kohlensauren Kali in das Alkalisalz der Chinolylacrylsäure überzuführen, welches bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali den Chinolin-(Py)-α-Aldehyd lieferte. Ich hatte aus dem erwähnten gechlorten Reactionsproduct, dem nach meinen neueren Untersuchungen ebenfalls die Formel $C_{12}H_{10}NOCl_3$ statt der früheren $C_{12}H_8NCl_3$ zukommt, damals mit verdünnter alkoholischer Natronlauge ein orangefarbenes Natronsalz erhalten. Dasselbe besitzt nach jetzigen Analysen die Formel $C_{12}H_{10}NO_3Na$ und aus seiner wässerigen Lösung lässt sich mit Mineralsäuren eine wasserhaltige Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{13}NO_4$ fällen. Die HH. von Miller und Spady [3]) haben beim Wiederholen meiner Versuche gefunden, dass dabei auch Chinolylacrylsäure entsteht, eine Beobachtung, welche ich inzwischen ebenfalls machte. Die von mir früher analysirte Säure, die durch das salzsaure Salz isolirt worden war und Werthe gab, welche zu der Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ passten, habe ich jetzt, nachdem mir die Isolirung der Säuren $C_{12}H_{13}NO_4$ und $C_{12}H_9NO_3$ gelungen ist, nicht mehr erhalten, weshalb es wahrscheinlich ist, dass sie ein Gemisch beider war. Was endlich den Aldehyd anbelangt, den ich durch Oxydation des orangefarbenen Natronsalzes gewonnen habe, welchen ich früher für den Chinolin-(Py)-α-Aldehyd ansprach, so haben genaue analytische Untersuchungen ergeben, dass er die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO$ hat.

Einwirkungsproduct von Choral auf Chinaldin, Py-1-(ω-Trichlor-α-Oxy)-Propylchinolin.

Bei der Beschreibung dieser Verbindung habe ich darauf hingewiesen, dass es vortheilhaft ist, das Chloral mit dem Chinaldin in Gegenwart von wenig Chlorzink zu condensiren. Die HH. von Miller und Spady, welche diesen Versuch wiederholt haben, halten

[1]) Diese Berichte XVIII, 3402.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3465.
[3]) Diese Berichte XIX, 130.

nach ihren dabei gemachten Erfahrungen den Zusatz von Chlorzink für wenig vortheilhaft. Sie geben an, unter diesen Umständen eine starke Verharzung beobachtet zu haben, und dass schon nach ¼ Stunde alles in eine kohlige Masse verwandelt zu sein schien, aus welcher sich bei der Behandlung mit absolutem Alkohol nur schwierig das gesuchte Product isoliren liess. Ich glaube nicht irre zu gehen, wenn ich diese ungünstigen Resultate einem zu grossen Zusatz von Chlorzink zuschreibe, denn ich habe jetzt schon häufiger als 20 Mal die Condensation ausgeführt, ohne auch nur ein einziges Mal eine Verkohlung zu beobachten.

Wenn man 20 g Chinaldin vom Siedepunkt 139—143° mit 21 g Chloral und etwa 1 g Chlorzink auf dem Wasserbade, Anfangs unter Umschütteln, erhitzt, so findet etwa im Verlaufe ¼ Stunde eine Temperatursteigerung bis zu circa 115° statt. Dann beginnt die Temperatur von selbst wieder zu fallen, und wenn man die Flüssigkeit nun noch etwa ¾ Stunden auf dem Wasserbade stehen lässt, so erstarrt sie zu einer festen, krystallisirten Masse. Zur Reinigung derselben kann ich auch nach meinen neueren Erfahrungen heissen, absoluten Alkohol wieder empfehlen. Ich habe bei 5 derartigen Versuchen aus 20 g Chinaldin stets 23—25 g rohes, krystallisirtes Condensationsproduct erhalten, welches nach dem Reinigen durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol den schon früher beobachteten Schmelzpunkt 148° zeigte.

Bei der Bestimmung des Chlorgehaltes des Körpers, welche ich früher habe ausführen lassen, ist ein Fehler begangen worden, auf den die HH. von Miller und Spady schon hingewiesen haben. Neue Chlorbestimmungen haben auch mir Resultate ergeben, welche mit den von den HH. von Miller und Spady gefundenen übereinstimmen.

0.3340 g Substanz gaben 0.4883 g Chlorsilber.
0.2994 g » » 0.4464 g »

Ber. für $C_{12}H_{10}NOCl_3$		Gefunden	
Cl	36.62	36.15	36.89 pCt.

Demnach kommt dem Einwirkungsproducte von Chloral auf Chinaldin die Formel $C_{12}H_{10}NOCl_3$ zu, und es ist, wie aus den weiter unten beschriebenen Verbindungen noch des Näheren hervorgehen wird, nicht anders aufzufassen als ein Py-1-(ω-Trichlor-α-Oxy)-Propylchinolin, dessen Bildung die folgende Formel erläutern möge:

$$C_9H_6N\cdots CH_3 + OHC\cdots CCl_3 = C_9H_6N\cdots CH_2\cdots CHOH\cdots CCl_3.$$

Einwirkung von verdünnter alkoholischer Natronlauge auf Py-1-(ω-Trichlor-α-Oxy)-Propylchinolin.

Da es den HH. von Miller und Spady bei der Wiederholung meiner hierüber angestellten Versuche, vermuthlich in Folge zu langen Erhitzens, nicht gelungen ist, das von mir früher beschriebene orange-

farbene Natronsalz zu isoliren, trotzdem dasselbe mit einer selten guten Krystallisationsfähigkeit begabt ist, so will ich im Folgenden die Bedingungen, welche ich bei der Reaction einzuhalten für gut befunden habe, genau mittheilen und gleich bemerken, dass weder ein Ueberschuss von Wasser noch von Alkohol das Gelingen der Reaction in Frage stellt.

Wenn man 10 g des chlorhaltigen Körpers in 35 g heissem, absolutem Alkohol löst und dazu 40 g Wasser giebt, so fällt das Chlorid in recht fein vertheiltem Zustande aus und ist dann zur Zersetzung mit Natronlauge geeignet. Zu dem Zwecke erwärmt man den Krystallbrei auf dem Wasserbade, wodurch eine theilweise Lösung bewirkt wird, und giebt dazu dann 35 g einer etwa 23procentigen Natronlauge. Dieselbe bewirkt bald eine stürmische Reaction, der chlorhaltige Körper verschwindet, die Lösung wird braun-roth, und wenn man etwa 5—10 Minuten lang das Erwärmen auf dem Wasserbade fortgesetzt hat, ist die Reaction beendet. Durch Eindampfen oder auch direct durch starkes Abkühlen und Zusetzen von absolutem Alkohol lässt sich nun eine fast vollständige Abscheidung des orangefarbenen Natronsalzes bewerkstelligen, welches man unter Anwendung von Glaswolle abfiltrirt und auf einer porösen Platte trocknet, wobei man dann 2—2.5 g des Salzes gewinnt.

Die Mutterlauge enthält im Wesentlichen das Natronsalz der Chinolylacrylsäure. Zur Isolirung dieser Säure kocht man zunächst den Alkohol fort und säuert darauf mit conc. Salzsäure an; beim Abkühlen scheidet sich dann nach einiger Zeit die Hauptmenge des salzsauren Salzes der Säure aus. Den Rest kann man entweder nach weiterem Eindampfen ebenfalls als salzsaures Salz oder nach Entfernung einiger schmierigen Producte durch Neutralisation als freie Chinolylacrylsäure isoliren. Die Ausbeute beträgt 1—2 g.

Py-1-chinolyl-α-oxypropionsäure.

Das orangerothe Natronsalz, dessen Darstellung soeben beschrieben wurde, lässt sich aus heissem Wasser, in welchem es mit braunrother Farbe löslich ist, oder aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiren und wird dabei häufig in mehrere Centimeter langen, prismatischen, glänzenden Nadeln erhalten, welche krystallwasserhaltig sind. Beim Trocknen und schon beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird die Farbe des Salzes in Folge des Austritts von Krystallwasser gelb. Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Salzes gab Werthe, welche genau für die Formel $C_{12}H_{10}NO_3Na + 3H_2O$ stimmen.

0.28875 g Natronsalz gaben bei 110° getrocknet 0.054 g Wasser ab.
0.23475 g trocknes Natronsalz gaben 0.07175 g Natriumsulfat.
0.124 g trocknes Natronsalz gaben 0.036 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{10}NO_3Na + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	18.43	18.70 pCt.

Ber. für $C_{12}H_{10}NO_3Na$		Gefunden	
Na	9.62	9.90	9.40 pCt.

Dieses analytische Resultat macht es sehr wahrscheinlich, dass das vorliegende Salz Py-1-chinolyl-α-oxypropionsaures Natrium ist, dessen Bildung aus dem Py-1-(ω-trichlor-α-oxy)-propylchinolin durch die folgende Gleichung erläutert wird:

$$C_9H_6N\cdots CH_2\cdots CHOH\cdots CCl_3 + 4\,NaOH$$
$$= C_9H_6N\cdots CH_2\cdots CHOH\cdots COONa + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Von den Eigenschaften des Salzes will ich nochmals besonders hervorheben, dass die wässrige Lösung auf Zusatz von Silbernitrat einen gelben Niederschlag liefert, der sich sehr schnell in Folge einer stattfindenden Silberreduction schwärzt. Ganz ähnlich verhält sich eine Lösung von Mercuronitrat. Mit der genauen Untersuchung aller hierbei entstehenden Körper bin ich noch beschäftigt.

Ferner ist noch bemerkenswerth, dass das Natronsalz beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure ein Gas entwickelt, welches mit bläulicher Flamme brennt und wahrscheinlich Kohlenoxyd ist. Versetzt man die wässrige Lösung des Natronsalzes mit einer Mineralsäure, so fällt eine Säure aus, welche sich aus Wasser, dem man zweckmässig ein wenig Alkohol zugiebt, in prachtvollen, gelbrothen Krystallen ausscheidet, die bei 123—125° unter Zersetzung schmelzen.

Ich habe diese Säure erst jetzt verschiedentlich analysirt und dabei stets Werthe erhalten, welche zur Formel $C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$, aber nicht zur Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ stimmen.

0.192 g der Säure gaben 0.42975 g Kohlensäure und 0.101 g Wasser.
0.13175 g » » » 0.29325 g » » 0.07 g »
0.20125 g » » » 0.453 g » » 0.1045 g »

0.2455 g Säure lieferten 13.6 ccm Stickstoff bei 6.5° und 720 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$		Gefunden			
C	61.27	61.04	60.7	61.38	— pCt.
H	5.53	5.84	5.89	5.76	— »
N	5.95	—	—	—	6.37 »

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Py-1-chinolyl-α-oxypropionsäure sich in wasserhaltigem Zustand aus der wässrigen Lösung des Natronsalzes ausscheidet, und zwar ist es ganz gleichgültig, ob dieses Salz etwa vorher durch Erhitzen auf 110° entwässert wurde, denn es nimmt mit grosser Leichtigkeit wieder Wasser auf, ein Vorgang, welcher sich übrigens sehr leicht verfolgen lässt, wenn man das entwässerte gelbe Salz nur ganz kurze Zeit an die Luft bringt, wobei

es sich wieder röthet. In welcher Form das eine Molekül Wasser in der freien Säure vorhanden ist, darüber vermag ich noch keine entscheidende Auskunft zu geben und will nur bemerken, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, ohne tiefer eingreifende Zersetzungen dasselbe zu entfernen. Beim Verweilen der freien Säure im Exsiccator über Schwefelsäure oder beim gelinden Erwärmen nimmt sie zwar an Gewicht ab, verschmiert aber dabei. Die Anwendung von Lösungsmitteln, aus denen die Substanzen sich nicht mit Krystallwasser auszuscheiden pflegen, wie Benzol u. s. w., führten bis jetzt ebenfalls nicht zum Ziele, jedoch bin ich mit solchen Versuchen noch zur Zeit beschäftigt.

Wenn man die rothe Säure, welche gleichzeitig sauer und bitter schmeckt, einige Zeit an der Luft liegen lässt, so verliert sie ihre Farbe und geht nach und nach in einen schön krystallisirten, farb- und geschmacklosen Körper über. Erhitzt man sie über freier Flamme, so zersetzt sie sich unter Aufschäumen und Abgabe von Wasser. Ohne dass dabei auch nur die geringste Verkohlung stattfindet, erhält man dann ein nur schwach braun gefärbtes, öliges Destillat, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt und nach der Behandlung mit etwas verdünntem Ammoniak beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in prächtigen, dünnen, viereckigen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 184° erhalten wird, deren Untersuchung noch aussteht.

Py-1-Chinolylacrylsäure.

Diese Säure, über welche die HHrn. v. Miller und Spady schon ausführlich berichtet haben, stellte ich aus der wässrigen Lösung des mehrfach umkrystallisirten salzsauren Salzes durch Ausfällen mit Aetzalkali her; sie wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, welche bei 193° unter Zersetzung schmelzen.

Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.2225 g Säure lieferten 0.589 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.

	$C_{12}H_9NO_2$ verlangt	Gefunden
C	72.36	72.19 pCt.
H	4.52	4.74 »

Was die Eigenschaften dieser Verbindung betrifft, so kann ich die Angaben der HHrn. von Miller und Spady lediglich bestätigen, nur habe ich bei der Oxydation der Säure in alkalischer Lösung mit Permanganat in Gegenwart von Benzol den Chinolin-(Py)-α-aldehyd nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sofort krystallisirt erhalten; er schmilzt gereinigt bei 70°.

Py-1-Chinolyl-acetaldehyd.

Den bei 103—104° schmelzenden Aldehyd, welcher bei der Oxydation des Py-1-Chinolyl-α-oxypropionsauren Natrons mit übermangan-

saurem Kali in Gegenwart von Benzol entsteht, habe ich jetzt vollständig analysirt und dabei, wie schon erwähnt, Zahlen erhalten, welche besser für die Formel $C_{11}H_9NO$ als für $C_{10}H_7NO$ passen.

Die Reindarstellung des Aldehyds ist deshalb schwierig, weil bei der Oxydation neben dem Aldehyd offenbar in ganz geringer Menge noch ein anderer Körper entsteht, an dessen Isolirung zwar nicht gedacht werden konnte, der jedoch die analytischen Resultate nicht unwesentlich beeinflusst. Um den Aldehyd analysenrein zu erhalten, krystallisirt man ihn am besten aus heissem, absolutem Alkohol, welcher ihn sehr leicht auflöst, verschiedene Male um und verwendet dann nur die ersten Krystallisationen. Die letzteren liefern bei der Analyse nämlich stets um 1 pCt. zu hohe Werthe für den Kohlenstoff und für den Wasserstoff Zahlen, welche um 0.5 pCt. zu hoch liegen. Das Gleiche gilt sowohl von der aus heissem Wasser als aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Verbindung.

Ich will hier noch nachtragen, dass der reine Aldehyd einen bitteren Geschmack besitzt.

0.247 g Aldehyd gaben 0.69525 g Kohlensäure und 0.1195 g Wasser.

0.2445 g Aldehyd gaben 0.68975 g Kohlensäure und 0.1195 g Wasser.

0.199 g Aldehyd gaben 14.6 ccm Stickstoff bei 4° und 720 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO$	Berechnet für $C_{11}H_9NO$	Gefunden		
C	76.43	77.19	76.76	76.93	— pCt.
H	4.46	5.27	5.37	5.43	— »
N	8.92	8.19	—	—	8.53 »

Da die analytischen Werthe, welche Substanzen von den Formeln $C_{11}H_9NO$ und $C_{10}H_7NO$ verlangen, sehr nahe bei einander liegen, so habe ich es nicht für überflüssig erachtet, noch das Pikrat des Aldehyds zu analysiren, weil dabei für den Kohlenstoff Zahlen erhalten werden mussten, welche die empirische Zusammensetzung des Aldehyds noch deutlicher erkennen liessen.

Die Herstellung des Pikrates geschieht durch Zusammengiessen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure mit einer alkoholischen Lösung des Aldehyds. Es fällt dabei die Pikrinsäureverbindung aus und wird beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkte 212° erhalten.

0.14375 g Pikrat gaben 0.27075 g Kohlensäure und 0.04425 g Wasser.

0.21875 g Pikrat gaben 0.4105 g Kohlensäure und 0.06525 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_8$	für $C_{17}H_{12}N_4O_8$	Gefunden	
C	49.74	51	51.36	51.17 pCt.
H	2.59	3	3.42	3.31 »

Aus den mitgetheilten analytischen Daten ergiebt sich demnach mit Bestimmtheit die Formel $C_{11}H_9NO$ für den Aldehyd.

Eine sehr interessante Bildungsweise desselben aus der wasserhaltigen Py-1-Chinolyl-α-Oxypropionsäure habe ich beobachtet, als ich die Säure in heissem Benzol gelöst, einige Zeit zum Kochen erhitzte, wobei die anfangs rothe Flüssigkeit nach und nach erblasste und fast ganz farblos wurde, als man sie nach dem Erkalten einige Tage stehen liess. Schüttelte man sie nun mit verdünnter Sodalösung und destillirte nach dem Entfernen der wässerigen Flüssigkeit das Benzol ab, so hinterblieb ein schwach gelb gefärbter, krystallisirter Körper, welcher sich aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Krystallen abscheidet, die bei 103—104° schmelzen, bitter schmecken und nichts anderes sind als der Aldehyd $C_{11}H_9NO$. Zur besseren Charakterisirung habe ich denselben noch in die bei 198—199° schmelzende Phenylhydrazinverbindung und in das gelbe Platindoppelsalz verwandelt, welch' letzteres bei der Krystallwasser- und Platin-Bestimmung folgende Resultate lieferte.

0.0985 g Salz gaben bei 110° getrocknet, 0.0045 g Wasser ab.

0.094 g trocknes Salz lieferten 0.024 g Platin.

$(C_{11}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ verlangt		Gefunden
H_2O	4.58	4.56 pCt.

$(C_{11}H_9NO.HCl_2.PtCl_4$ verlangt		Gefunden
Pt	25.9	25.53 pCt.

Wenn man die Sodalösung, welche ab und zu von etwas unveränderter Py-1-Chinolyl-α-Oxypropionsäure noch ein wenig gefärbt ist, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und dann mit Wasserdämpfen destillirt, so geht mit diesen eine flüchtige Säure über, welche auf salpetersaures Silber reducirend einwirkt und wahrscheinlich Ameisensäure ist. Demnach stehe ich nicht an, die Bildung des Körpers $C_{11}H_9NO$ aus der freien, wasserhaltigen Py-1-Chinolyl-α-Oxypropionsäure beim Kochen mit Benzol — und ich will hier einschalten, dass ich dieselbe auch beim Erwärmen mit Wasser beobachtet habe, — einfach anzusehen als eine directe Spaltung der Säure in Ameisensäure und den Aldehyd, welcher demzufolge der Py-1-Chinolylacetaldehyd wäre. Dieser Vorgang lässt sich folgendermassen formuliren:

$$C_9H_6N\cdots CH_2\cdots CHOH\cdots COOH + H_2O$$
$$= C_9H_6N\cdots CHO + HCOOH + H_2O.$$

Die Frage nach der Entstehung dieses Aldehyds bei der Oxydation des Py-1-Chinolyl-α-oxypropionsauren Natrons bietet ebenfalls

kaum Schwierigkeiten, wenn man annimmt, dass das Oxydationsmittel das α-Kohlenstoffatom angreift, wodurch die Abspaltung des Endkohlenstoffatoms unter gleichzeitiger Bildung des Py-1-Chinolylacetaldehyds ermöglicht wird. Hierdurch lässt sich dann zugleich die schon früher beobachtete Thatsache erklären, dass die Reaction verhältnismässig wenig Oxydationsmittel erfordert.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

196. F. W. Dafert: Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium.

(Eingegangen am 14. April.)

Fr. Iwig und O. Hecht veröffentlichten vor Kurzem[1]) unter der obenstehenden Ueberschrift eine Abhandlung, deren Gegenstand auch von mir seit längerer Zeit bearbeitet wird[2]). Sie fassen das Ergebniss ihrer Versuche in den Worten zusammen: »Bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung und nach den in unserer früheren Mittheilung[3]) angegebenen Mengenverhältnissen entstehen also Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Erythritsäure. Die Spaltung des Mannitmoleküls findet sonach an der in der Formel

$$CH_2OH\text{---}CHOH\text{---}CHOH\text{---}CHOH\text{---}CHOH\text{---}CH_2OH$$

bezeichneten Stelle statt. Der eine Theil wird zu Oxalsäure, der andere zu Erythritsäure oxydirt. Letztere selbst aber unterliegt zum grössten Theil der weiteren Oxydation zu Weinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure u. s. w., da die erhaltene Menge der Erythritsäure im Verhältniss zum angewandten Mannit immer eine sehr kleine war.« Die Erythritsäure ist das Product, welches sie früher als Zucker anzusehen geneigt waren[4]).

[1]) Diese Berichte XIX, 468.

[2]) Diese Berichte XVII, 227, und Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Ind. d. deutschen Reiches 1884, S. 574 ff.

[3]) Dieselbe ist enthalten in diesen Berichten XIV, 1760. Dafert.

[4]) Sie schrieben dort (S. 1764): ».... es dürfte sonach kaum zweifelhaft sein, dass bei der Oxydation des Mannits ein Zucker (Glycose, Mannitose?) gebildet wird ....«

Dies steht im scheinbaren Widerspruch mit meinen Untersuchungen, die ergeben haben, dass der erste Körper, der bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure, mit Platinmohr und mit übermangansaurem Kalium (in wässriger Lösung) gebildet wird, die Eigenschaften des Fruchtzuckers zeigt. Da die genannten Verfasser meiner Versuche keine Erwähnung thun, fällt mir die Aufgabe zu, die Verschiedenheit unserer Anschauungen aufzuklären.

Die letztere rührt hauptsächlich daher, dass Fr. Iwig und O. Hecht nicht unter den von mir angegebenen Umständen arbeiteten. Sie haben das Mengenverhältniss zwischen dem übermangansauren Kalium und dem Mannit anders gewählt als ich. Sie liessen 1 L 4procentige Mannitlösung und 3 L 4procentige Kaliumpermanganatlösung auf einander einwirken, während ich 20 L 2procentige Mannitlösung, beziehungsweise 30 L einer 1procentigen Lösung des Oxydationsmittels anwandte[1]). Diese Mengen sind von mir benutzt worden, weil mich quantitative Bestimmungen[2]) belehrt haben, dass bei Vermehrung der einen oder der anderen Substanz, bei grösserer oder geringerer Verdünnung u. s. f. eine Minderausbeute an reducirender Substanz erzielt wird. Da es in erster Linie auf die Abscheidung dieses »zuckerartigen« Stoffes ankam, habe ich auch den für meinen Zweck lästigen und — wie sich gezeigt hatte[3]) — zum mindesten überflüssigen Zusatz von Soda oder dergl. vermieden. Trotzdem bezweifle ich nicht, dass auch Fr. Iwig und O. Hecht zuerst etwas Lävulose in Händen hatten. Die Menge derselben war nur geringer als bei mir[4]) und ihre Isolirung, wenn auch nicht unausführbar, so doch weit schwieriger als in meinem Falle.

Völlig unmöglich erscheint mir der Nachweis oder gar die Abscheidung des Fruchtzuckers u. s. w. durch das Verfahren, dessen sich die genannten Autoren bedienten. Sie haben bei dem Studium der Oxydationsproducte des Mannits einen Theil derselben und zwar gerade die »zuckerartigen« Körper zerstört. Dies geht aus der Beschreibung ihrer Manipulationen deutlich hervor. Wenn man eine $^1/_4$—1procentige Fruchtzuckerlösung, die dazu noch erhebliche Mengen von

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit seien hier zwei störende Druckfehler in meiner zweiten oben angeführten Arbeit verbessert: Es heisst natürlich (vgl. S. 577, Zeile 15 v. o.) S. 578, Z. 3 v. o. nicht (40 g Mannit), sondern (400 g Mannit). Ebenso lese man Z. 21 v. o. 300 statt 30.

[2]) Ebenda S. 577.

[3]) Ebenda S. 576.

[4]) Einen ungefähren Anhaltspunkt geben die ebenda S. 577 und 581 angeführten Zahlen.

organischen Substanzen[1]), Soda und dergl. enthält, zuerst mit Essigsäure ansäuert, dann mit essigsaurem Kalk fällt, hierauf eindampft und mit basisch essigsaurem Blei versetzt, den Ueberschuss des letzteren mit Schwefelwasserstoff niederschlägt, das Filtrat neuerlich einengt und endlich mit basisch essigsaurem Blei und Ammoniak gemeinschaftlich operirt, wird man am Ende vergebens nach dem Fruchtzucker suchen.

Weiters sprechen die Angaben Fr. Iwig's und O. Hecht's dafür, dass sie nicht blos die Lävulose, sondern auch noch verschiedene andere Körper (die theils Zersetzungsproducte der bei der Oxydation entstandenen Substanzen, theils solche selbst gewesen sein mögen) durch die angewandte Behandlungsweise verändert oder gänzlich zerstört haben. So erklärt sich der durchdringende Geruch beim Abdampfen der Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten und die Neigung der schliesslich entstandenen Säure, beim Neutralisiren immer wieder sauer zu werden, ganz ungezwungen[2]).

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet bezeugt Fr. Iwig's und O. Hecht's interessanter Fund nur, dass man Erythritsäure aus Mannit erhalten kann, nicht aber, dass sie ein Oxydationsproduct dieses Körpers ist. Einwurfsfreiere Versuche müssten die letztere Ansicht erst begründen. Dasselbe gilt von der (auch oben angeführten) »Spaltungstheorie«, die mir mangels quantitativer Versuche völlig unbewiesen scheint.

Ich hoffe, in Bälde auf diese sowie auf andere damit zusammenhängende Fragen zurückkommen zu können, glaube jedoch schon jetzt den Beweis geführt zu haben, dass die Versuche von Fr. Iwig und O. Hecht und meine eigenen nicht vergleichbar sind, weil wir unter verschiedenen Bedingungen und nach anderen Verfahren gearbeitet haben.

Bonn a./Rh., im April 1886.

[1]) Vgl. O. Hecht und Fr. Iwig in diesen Berichten XIV, 1764, dann bei mir a. d. zweiten d. a. O. S. 578, 580, 581 und 598 ff.

[2]) Bezüglich der ersten dieser Beobachtungen, sowie in Betreff anderer hierher gehöriger Dinge sei auf meine ausführliche, oben angeführte und wiederholt citirte Arbeit verwiesen.

197. Otto N. Witt: Ueber die Eurhodine.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. April.)

Bei der weiteren Verfolgung der von mir in Heft 4 dieser Berichte beschriebenen Reactionen habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche ich im Nachfolgenden kurz beschreiben will. Ich sehe mich indessen veranlasst, einige Worte in Erwiderung der Reclamation des Hrn. Hinsberg in Heft 5, S. 488 vorauszuschicken.

Hr. Hinsberg bemerkt nämlich »mit Bezug auf O. N. Witt's Abhandlung«, dass er sich das »ungestörte Weiterarbeiten« auf dem Gebiete der Chinoxaline noch für einige Zeit sichern möchte. Ich muss daraus schliessen, dass er meine Arbeit als Störung betrachtet. Ich bedaure, mich dieser Ansicht nicht anschliessen zu können. Ich bin selbstständig und ebenso unerwartet, wie unabsichtlich mit meinen Versuchen zu Chinoxalinabkömmlingen gelangt. Ein solches unabsichtliches Zusammentreffen auf dem gleichen Arbeitsgebiete ist meines Wissens niemals als Eingriff aufgefasst worden.

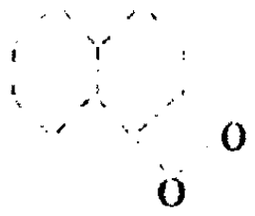
Uebrigens dürfte es gerade in der Gruppe der Chinoxaline schwer sein, das Arbeitsfeld zu monopolisiren. Denn diese Körper entstehen so leicht und in so verschiedenen Reactionen, dass man ihnen immer und immer wieder begegnet. Schon lange [1]) vor Hinsberg's Arbeiten hat A. de Aguiar durch Einwirkung von Oxalsäure auf das sicher der Orthoreihe angehörige β-Naphtylendiamin Körper erhalten und analysirt, welche wohl nur als Chinoxalinderivate aufzufassen sind und für welche schon ihr Entdecker eine ringförmige Structurformel aufstellt. Freilich legte man damals auf derartige Ringschliessungen noch nicht den Werth, wie dies heute geschieht. Ich werde vielleicht auf diese Aguiar'schen Körper bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen. [2])

---

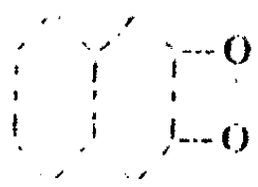
[1]) A. de Aguiar, diese Berichte VII, S. 312, wo diese Körper zum ersten Male in deutscher Sprache beschrieben sind. Die Entdeckung derselben aber ist älteren Datums; ein Bericht über dieselben findet sich im Jornal de sciencias mathematicas, physicas e naturales de Lisboa (Berichte der portugiesischen Akademie der Wissenschaften) II (1869), S. 313.

[2]) Als die vorliegende Arbeit bereits abgesandt war, kam mir in Heft 6 die Arbeit von V. Merz »über das Methylphenazin« zu Gesicht. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich auch die in dieser Abhandlung beschriebene Base als ein Chinoxalin auffasse und in derselben einen weitern Beleg für die oben ausgesprochene Ansicht erblicke.

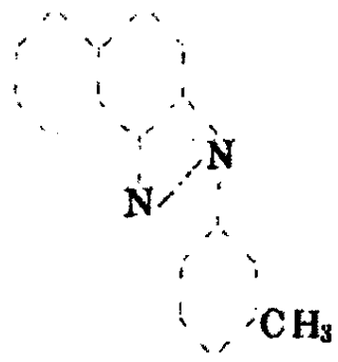
Vom Naphtalin lassen sich theoretisch zwei isomere Orthochinone ableiten,



und



von welchen bis jetzt nur das erste thatsächlich dargestellt ist. Diesen beiden Naphtochinonen entsprechen zwei Reihen isomerer Chinoxalinderivate. Es sind also z. B. zwei Naphtylentoluchinoxaline



und



[1])

denkbar, von welchen bisher ebenfalls nur das erste dargestellt worden ist. Beim Studium der Constitution des Eurhodins aber durfte die Möglichkeit nicht ausser Acht gelassen werden, dass dasselbe ein Derivat des zweiten, noch unbekannten Chinoxalins wäre. Die nachfolgenden Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, diese Frage zu entscheiden.

Ich habe zunächst die Einwirkung der Alkylnitrite auf das Eurhodin einer genaueren Prüfung unterworfen. Schon früher habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass der mittelst Amylnitrit erhaltene Körper zwar den unverkennbaren Charakter eines Chinoxalins trägt, aber in seinen Eigenschaften von dem durch Hinsberg entdeckten Körper abweicht. Ich habe diese Reaction etwas näher untersucht. Um das lästige Arbeiten mit Amylnitrit zu vermeiden, verwandte ich reines Aethylnitrit [2]), welches ich in alkoholischer Lösung auf salz-

---

[1]) Die obige Schreibweise der Structurformel der Chinoxaline, welche der jetzt üblichen Auffassung des Acridins sich anschliesst und von der von Hinsberg vorgeschlagenen verschieden ist, scheint mir einige Vortheile vor dieser letzteren zu bieten. Ganz besonders erklärt sie auch die auffallende Aehnlichkeit mancher Chinoxaline und Chinoxalinabkömmlinge mit gewissen Acridin- und Anthracenderivaten.

[2]) Zur Darstellung von Aethyl-, Isobutyl- und Amylnitrit bediene ich mich einer sehr einfachen Methode, welche meines Wissens noch nicht beschrieben worden ist und deshalb hier erwähnt werden mag. Man mischt eine verdünnte, wässrige Lösung von Natriumnitrit mit etwas mehr als der theo-

saures oder schwefelsaures Eurhodin bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler einwirken liess. Dabei entsteht stets ein rother, in Alkohol unlöslicher, gut krystallisirender Farbstoff von sehr schwach basischer Natur, welcher sehr wahrscheinlich das Amidoazoderivat des Eurhodins darstellt. Der gesuchte Körper findet sich in der gelben alkoholischen Flüssigkeit und kann aus dieser durch Abtreiben des Lösungsmittels, Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Ausfällen mit Natronlauge und Krystallisation aus Eisessig und Alkohol gewonnen werden.

Er bildet dann lange, glänzende, blass citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 175°, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe lösen. Beim Verdünnen wird die Lösung orangegelb. Salzsäure löst mit tief orangerother Farbe, nach einiger Zeit scheidet sich das Chlorhydrat in rothbraunen, metallglänzenden Blättchen ab, welche durch viel Wasser zersetzt werden.

Diese Eigenschaften sind nicht die des Hinsberg'schen Naphtylentoluchinoxalins. Ein zum Vergleich nach den Angaben des Entdeckers bereitetes Präparat zeigte einen trotz vielfacher Krystallisation constant bleibenden, unscharfen Schmelzpunkt von 139—142°. Es war auch viel löslicher und krystallisirte aus Alkohol erst beim Zusatz von Wasser in kleinen, kugeligen Krystallaggregaten von ganz blassröthlich strohgelber Farbe. Seine Lösung in Schwefelsäure war bordeauxroth, die Lösung in Salzsäure rein goldgelb, das salzsaure Salz krystallisirte erst bei geringem Wasserzusatz in citronengelben Körnchen.

Schon die Thatsache, dass mittelst Amylnitrit ein Körper von anderem Schmelzpunkte (156°) entstanden war, als mit Aethylnitrit, liess vermuthen, dass der Alkylrest in das Molekül des neuen Körpers eintrete. Die Analyse bestätigte dies, der mittelst Aethylnitrit erhaltene Körper erwies sich als der Aethyläther eines Eurhodols, $C_{17}H_{11}N_2O \cdot C_2H_5$.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$	Gefunden I.	II.	
C	79.16	78.96	—	pCt.
H	5.56	5.92	—	»
N	9.72	—	10.23	»
O	5.56	—	—	»

In gleicher Weise, wie Anisol dem Benzol ähnelt, so erinnert der erhaltene Aether an die Muttersubstanz des Eurhodins. Es ist

retischen Menge des Alkohols und lässt in der Kälte verdünnte Salzsäure zufliessen. Aethylnitrit entweicht dabei als Gas, welches gewaschen, getrocknet und durch Kälte verdichtet wird. Die höheren Homologen scheiden sich als ölige Schicht ab, welche abgehoben und rectificirt das betreffende Nitrit sofort rein mit fast quantitativer Ausbeute liefert.

sehr schwierig, diesen Aether zu verseifen. Mit alkoholischem Kali kann man ihn auf hohe Temperatur erhitzen, ohne ihn zu verändern. Auch durch concentrirte Säuren wird er nur schwierig gespalten.

Da das Eurhodin durch Wasserstoffentziehung aus einem Gemisch von Orthotoluylendiamin und α-Naphtylamin entsteht, so lag die Frage nahe, wie sich ein Gemisch von Orthotoluylendiamin und einem der beiden Naphtole verhalten würde. Ich unterwarf daher solche Gemische der gemeinsamen Oxydation, zunächst in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium.

Dabei entsteht aus α-Naphtol ein schön blauer, aber sehr zersetzlicher Farbstoff, welcher allen seinen Reactionen nach zur Gruppe der Indophenole gehört und daher zunächst nicht weiter verfolgt wurde.

Ganz anders verhält sich β-Naphtol. Der Zusatz des Oxydationsmittels zu einer verdünnten, wässrigen, schwach alkalischen Lösung molekularer Mengen von Orthotoluylendiamin und β-Naphtol bewirkt die Entstehung eines dunklen, etwas theerigen Niederschlages, welcher gesammelt und mit mässig verdünnter Salzsäure wiederholt ausgekocht wurde. Dabei blieb ein unlöslicher rother Körper zurück, während die Lösung tiefgelb gefärbt wurde. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz einer Base, welches gesammelt, mit Ammoniak zersetzt und aus Eisessig unter Zusatz von Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurde. Auch Toluol ist als Krystallisationsmittel sehr geeignet.

Man erhält so blass-strohgelbe, verfilzte (Eisessig) oder wohlausgebildete (Toluol) Nadeln vom constanten, scharfen Schmelzpunkt 179.8°, welche alle Eigenschaften eines Chinoxalins zeigen. Die Analyse zeigte, dass hier in der That ein Naphtylentoluchinoxalin vorliegt.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2$	Gefunden I.	II.
C	83.61	83.50	— pCt.
H	4.91	5.34	— »
N	11.48	—	11.15 »

Der Körper destillirt ganz unzersetzt bei hoher Temperatur. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung schön citronengelb. Salzsäure löst mit rein goldgelber Farbe, wenig Wasser bewirkt die Ausscheidung des gelben Chlorhydrats. Mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf dem Wasserbade bleibt der Körper unverändert, rauchende Schwefelsäure erzeugt eine gut krystallisirende Sulfosäure. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein wohlcharakterisirter Nitrokörper.

Dieses Chinoxalin entsteht aus Orthotoluylendiamin und β-Naphtol auch mit anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Chlorkalk, frisch gefälltem Mangan- oder Bleisuperoxyd. Seine Entstehung erfolgt offenbar nach der Gleichung:

$$C_7H_{10}N_2 + C_{10}H_8O + 2O = C_{17}H_{12}N_2 + 3H_2O.$$

Es liegt hier also ein zweites, isomeres Naphtylentoluchinoxalin vor, welches von dem durch Hinsberg entdeckten ganz verschieden ist. Da wir nun die Constitution des letzteren sicher kennen, ausserdem aber nur noch ein zweites möglich ist, so kommt meinem Körper die zweite von der Theorie vorgesehene Constitutionsformel zu:



bei welcher beide Stickstoffatome in die β-Stellungen des Naphtylkernes eingreifen. Der neue Körper kann daher als $\beta\beta$-Naphtylentoluchinoxalin bezeichnet werden. Die weitere Untersuchung desselben behalte ich mir vor.

Berlin, im April 1886. Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

198. Otto N. Witt: Ueber eine Filtrirvorrichtung.

(Eingegangen am 14. April.)

Casamajor hat vorgeschlagen, den Bunsen'schen Platinconus durch kleine Platin- oder Bimsteinsiebe zu ersetzen und dadurch eine raschere Filtration zu erzielen. Ich habe nun versucht, durch Verwendung grösserer Siebe von passendem Material in Verbindung mit der Wasserluftpumpe eine Einrichtung herzustellen, welche sich in ihrer Wirkungsweise der Filterpresse nähert und zum präparativen Arbeiten geeignet ist. Da sich diese Einrichtung nach vierjährigem Gebrauche bei mir und mehreren meiner Freunde durchaus bewährt hat, so sei mir gestattet, dieselbe in Kürze zu beschreiben.

Als Siebe benutzte ich runde durchlöcherte Platten von 40 mm Durchmesser und 4—5 mm Dicke, welche an ihrem Rande so abgeschrägt sind, dass sie sich einem 60grädigen Trichter genau anlegen. Das beste Material zur Anfertigung solcher Platten wäre natürlich Platin, dasselbe ist aber zu kostspielig. Dagegen hat sich chemisch reines Nickel vorzüglich bewährt. Leider ist dasselbe kaum zu beschaffen; das käufliche Nickel aber enthält Cobalt und Kupfer und wird rasch angegriffen. Siebplatten aus Spiegelglas sind sehr reinlich und widerstandsfähig. Die ersten derartigen Platten, welche ich her-

stellen liess, hatten den Uebelstand an den Rändern abzusplittern; neuerdings aber werden solche Platten geliefert, welche dies weniger thun. Sehr gut sind auch Platten von Porcellan, welche auf der oberen Seite glasirt sind.

Beim Filtriren werden diese Platten mit Filtrirpapier belegt, wobei man zweckmässig nicht eine, sondern zwei Lagen Papier verwendet. Das Papier muss sehr stark und langfaserig sein. Ich benutze für jede Filtration zwei Scheiben von 42 und 46 mm Durchmesser, welche sich beim Befeuchten und Ansaugen vollkommen glatt an Sieb und Trichter anlegen. Da die Papierscheiben ungleich gross sind, so bilden sie keinen Wulst. Auf das so entstandene Papiersieb wird die zu filtrirende Masse aufgegossen. Die Filtration erfolgt ausserordentlich rasch und der abgesaugte Krystallbrei kann sehr vollkommen ausgesüsst und mit einem Spatel zusammengedrückt werden. Nach Beendigung der Filtration bedeckt man den Kuchen mit einem passenden Uhrglas, hebt den Trichter aus dem Saugkolben, kehrt um und klopft an den Trichter oder bläst in denselben. Der Krystallkuchen fällt dann auf das Uhrglas und kann nach Entfernung des Siebes und der beiden Papiere sofort getrocknet werden.

Handelt es sich um die Filtration von Körpern, welche in alkoholischer oder ätherischer Lösung suspendirt sind, so muss nach dem Anfeuchten des Papiers das Wasser durch Alkohol bezw. Aether verdrängt werden. Die Filtrirpapierscheiben von der angegebenen Grösse verfertigt man sich leicht durch Ausschlagen mittelst passender Lochstähle.

Die beschriebenen Glassiebe werden von Const. Heintz in Stützerbach, die Porcellansiebe von der Haldenwanger'schen Porcellanfabrik in Charlottenburg gefertigt. Beide können auch ebenso wie passende Papierscheiben von C. Gerhardt in Bonn bezogen werden.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin,
im April 1886.

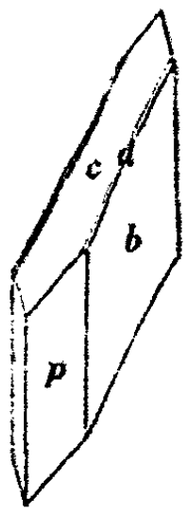
199. Ad. Claus und P. Stegelitz: Zur Kenntniss der Chinolin-*p*-sulfonsäure und der von ihr derivirenden Betaïne.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. April.)

Vor etwa einem Jahre hatte ich (diese Berichte XVIII, 366) mitgetheilt, dass die Chinolin-β-carbonsäure (die sogen. Cinchoninsäure) sowohl, wie die Chinolin-*p*-sulfonsäure bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Darstellung der Ester nicht diese Ester, sondern die mit ihnen isomeren Betaïne entstehen lassen[1]); zugleich hatte ich hervorgehoben, dass dabei die beiden Säuren sich jedoch wesentlich verschieden verhalten, insofern die Cinchoninsäure direct mit den Halogenalkylen Additionsproducte, die halogenwasserstoffsauren Salze der Betaïne, liefert, während die Chinolin-*p*-sulfonsäure solche Additionen zu geben nicht im Stande ist und nur durch Umsetzung ihrer Metallsalze mit Halogenalkylen zu den Betaïnen gelangen lässt. Später hatte ich denn beiläufig (diese Berichte XVIII, 1308) erwähnt, dass die beiden Arten von Betaïnen — die Chinolin-β-carbonsäurebetaïne und die *p*-Sulfonsäurebetaïne — wie in ihrem Verhalten gegen Kalilauge, so auch in Betreff ihrer Fähigkeit, Halogen additionell aufzunehmen, sich in ganz charakteristischer Weise unterscheiden. In letzterer Hinsicht haben wir besonders das Chinolin-*p*-sulfonsäureäthylbetaïn und das entsprechende Benzylbetaïn untersucht.

Das Chinolin-*p*-sulfonbenzylbetaïn entsteht leichter, wie die entsprechende Aethylverbindung: es genügt, das Silbersalz der *p*-Sulfonsäure mit Benzylchlorid oder -bromid einige Zeit bei Wasserbadtemperatur zu digeriren, um die Umsetzung zu bewirken. Nach Auswaschen des Reactionsproductes mit Aether erhält man aus ihm durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser das Betaïn rein in grossen, glänzenden Krystallen, deren krystallographische Verhältnisse nach den Untersuchungen des Hrn. Beckenkamp die folgenden sind:



Monosymmetrisch:

$\beta = 123^0\,39'$; $a : b : c = 0.8411 : 1 : 0.1778$.

Gelbe Kryställchen, deren längste Kante durchschnittlich $^1/_2$—1 mm beträgt.

$p = (110) = \infty P$; $b = (010) = \infty P\dot{\infty}$;
$c = (001) = 0P$; $t = (011) = P\dot{\infty}$.

[1]) Zu ähnlichen Resultaten ist in jüngster Zeit Hr. Hantzsch (diese Berichte XIX, 33) auch für die Nicotinsäure, die Pyridin-β-sulfonsäure etc., ohne jedoch, wie es scheint, von meiner oben erwähnten Mittheilung Kenntniss genommen zu haben, gelangt.

Die Prismenzone ist immer glänzend, die Basis dagegen regelmässig matt mit einem schmalen, etwas glatten Rande. Zwischen Basis und Symmetrie zuweilen die sehr schmale Abstumpfung *t*.

Optische Axenebene, die Symmetrieebene; auf der Basis tritt eine Axe mit geringer Neigung gegen deren Normale aus; die Auslöschung bildet auf der Symmetrieebene mit der Basiskante einen Winkel von 51°.

Es wurden:

	Beobachtet	Berechnet
Die äusseren Winkel:		
(110) : (010) =	55° 0′	—
(011) : (010) =	79° 55′	—
(001) : (110) =	63° 0′	—
(011) : ($\bar{1}$10) =	70° 0′	69° 05′
(011) : (110) =	58° 0′	56° 07′

Ferner die ebenen Winkel:

Die Prismenkanten auf (001)

Beobachtet	Berechnet
100° 0′	99° 52′

$< \beta$ auf (010)

123° 0′	123° 39′

Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 100° C. vollständig verlieren. Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel:

$$C_9H_6N.SO_3.C_7H_7 + 2H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	10.39	10.75 pCt.
C	64.36 [1])	64.22 » [1])
H	4.75 [1])	4.35 » [1])

Mit Säuren bildet das Benzylbetaïn — wie die Betaïne der Chinolin-*p*-sulfonsäure überhaupt — nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure Salze, die höchst unbeständig sind. Auch das Platindoppelsalz, das als schön gelber Niederschlag ausfällt, ist nur schwierig rein zu erhalten, da es beim Auswaschen ebenfalls der Dissociation anheim fällt. Gegen Alkalien sind diese Betaïne im Ganzen ziemlich beständig, und unsere frühere Angabe (diese Berichte XVIII, 366), dass das Aethylbetaïn beim Erwärmen mit Kalilauge direct die Sulfonsäure regeneriren lasse, beruht auf einem Irrthum, der daher rührt, dass damals für die Reaction ein noch freie Sulfonsäure enthaltendes Präparat verwendet war. Weder durch

[1]) Für die entwässerte Substanz.

Alkalien, noch durch Aetzbaryt oder Silberoxyd, noch durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur kann man aus den Betaïnen die Sulfonsäure wieder erhalten. Lässt man die genannten Reagentien gelinde einwirken, so resultirt aus den Versuchen unverändertes Betaïn, wird aber die Einwirkung forcirt, so erhält man rothe, verharzte Körper als Producte, die, in Wasser und Alkohol löslich, bisher in keine zur Untersuchung geeignete Form gebracht werden konnten. Ich halte diese Substanzen für secundäre, aus zuerst entstandenen, alkylirten Chinolin-*p*-sulfonsäuren durch Verharzung gebildete Producte, so dass also für die Einwirkung von Alkalien auf die Betaïne der Chinolin-β-carbonsäure einerseits, auf die Betaïne der Chinolin-*p*-sulfonsäure andererseits nur insofern ein Unterschied bestände, dass die Verseifung der ersteren so leicht erfolgt, dass die primär entstehenden alkylirten Chinolin-β-carbonsäuren (vergl. diese Berichte XVIII, 1310) als solche erhalten werden, während die Einwirkung der Alkalien auf die letzteren erst unter solchen Umständen eintritt, bei welchen diese an und für sich zur Verharzung geneigten Verbindungen einer derartigen Veränderung anheim fallen.

Während, wie schon früher erwähnt, diese Betaïne der Chinolin-*p*-sulfonsäure direct mit Halogenen keine Additionsproducte liefern, erhält man schöne, krystallisirende Verbindungen, wenn gleichzeitig Jodkalium etc. mit den Halogenen zur Reaction gebracht werden:

Chinolin-*p*-sulfonäthylbetaïnjodjodkalium:
$C_9H_6N.SO_3C_2H_5.KJ.J_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man eine concentrirte Lösung des Betaïns in Wasser mit überschüssiger Jodjodkaliumlösung heiss zusammen. Beim Erkalten scheiden sich braune, prachtvoll metallisch glänzende Krystallnadeln in reichlicher Menge aus. Man saugt von ihnen die Mutterlauge ab und trocknet sie zwischen Thonplatten im Vacuum. Ein Auswaschen der Krystalle, die man bei richtiger Concentration in beträchtlicher Grösse erhält, mit Wasser ist nicht statthaft, da dabei sofort Zersetzung erfolgt. Die lufttrockne Substanz ergab bei der Analyse die folgenden, auf die oben gegebene Formel stimmenden Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	17.33	16.84 pCt.
H	1.80	1.40 »
K	5.09	4.97 »
J	65.21	64.79 »

Beim Erhitzen auf 100° C. verlieren die Krystalle Jod, und zwar wurde in einem Versuch, der bis zum constanten Gewicht fortgesetzt

war, ein Verlust von 15.79 pCt. constatirt. Dieser entspricht genau einem Atom Jod, für welches sich 16.19 pCt. berechnen.

In Wasser löst sich die Verbindung mit grosser Leichtigkeit, jedoch unter Zersetzung, Abspaltung von freiem Jod, auf, was auf das unzweifelhafteste schon am Geruch erkannt wird. Leitet man einen Dampfstrom in die wässrige Lösung, so ist in kurzer Zeit alles Jod entfernt, und aus der concentrirten Lösung krystallisirt in den charakteristischen, farblosen Krystallen das unveränderte Aethylbetaïn aus, während die dabei bleibende Mutterlauge, die neben wenig Betaïn nur Jodkalium enthält, eine schwach grüne Fluorescenz zeigt.

Die entsprechende Bromverbindung wird in analoger Weise aus dem Betaïn durch Behandeln mit einer Brombromkaliumlösung erhalten. Sie krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in schönen, goldgelben Nadeln aus, die jedoch sehr unbeständig sind und schon beim Trocknen zwischen Thonplatten bei gewöhnlicher Temperatur Brom verlieren — daher ergeben die Analysen auch ein Minus an Brom.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6N.SO_3.C_2H_5.KBr_4$
Br	49.4	48.63	53.69 pCt.
K	6.65	—	6.54 »

Chinolin-*p*-sulfonbenzylbetaïnjodjodkalium.

$C_9H_6N.SO_3C_7H_7.KJ.J_3$. — Diese Verbindung, in gleicher Weise, wie oben beschrieben, dargestellt, unterscheidet sich von dem entsprechenden Aethylderivat durch seine Farbe: sie bildet nicht röthlichbraune, sondern mehr bläulich metallisch schillernde Krystallnadeln, die beim Erhitzen auf 100° C. ein Atom Jod abgeben und bei stärkerem Erhitzen etwa bei 200° C. unter Zersetzung zusammenschmelzen. Ihr Verhalten gegen Wasser ist das gleiche, wie oben angegeben. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
J	59.80	60.05 pCt.
K	4.74	4.61 »

Die entsprechende Bromverbindung bildet kleine, gelbe, sehr leicht veränderliche Nädelchen.

Auch die Chinolin-*p*-sulfonsäure selbst bildet mit Jodjodkalium eine ähnliche Doppelverbindung, doch muss zu ihrer Darstellung ein Gemisch der concentrirten Lösungen der Säure einerseits und von Jodjodkalium andererseits schon mehrere Wochen lang stehen am besten so, dass man von Zeit zu Zeit etwas in Alkohol gelöstes Jod zusetzt.

Die in prachtvoll grün metallisch glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung wird durch Wasser sofort in Jod, Jodkalium und unveränderte Sulfonsäure zerlegt. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° C. giebt sie Wasser ab, ohne sich wesentlich unter Jodabspaltung zu zersetzen. Erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur, etwa bei 200° C., entwickeln sich sichtbar Joddämpfe und erst bei 250° C. etwa erfolgt ein theilweises Zusammenschmelzen. — Was die Zusammensetzung dieser Verbindung anbetrifft, so scheint dieselbe keine constante zu sein, jedenfalls ist sie eine ziemlich complicirte. Während die aus einem Gemisch der Säure und Jodjodkaliumlösung erhaltene erste Krystallisation einen Wassergehalt von 2.4 pCt. ergab und bei der Analyse im nicht entwässerten Zustand

C	36.15	— pCt.
H	3.30	— »
K	3.27	3.29 »
J	24.49	24.36 »

finden liess, zeigte die aus derselben Lösung erhaltene zweite Krystallisation nur einen Wassergehalt von 1.53 pCt. und liess im entwässerten Zustand finden:

K	3.26 pCt.
J	24.13 »

Die in der ersten Analyse gegebenen Zahlen stimmen sehr genau auf eine Verbindung der Formel:

$$(C_9H_6N.SO_3H)_{16}.4KJ.J_5 + 6H_2O,$$

für diese berechnet sich:

C	36.3 pCt.
H	2.9 »
K	3.27 »
J	24.5 »

Mit Quecksilberchlorid, Cadmiumchlorid etc. geben die Betaïne der Chinolin-*p*-sulfonsäure krystallinische Verbindungen, welche beim Vermischen der concentrirten wässrigen Lösungen als klumpige Niederschläge ausfallen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Genauer untersucht haben wir bis jetzt:

das Chinolin-*p*-sulfonäthylbetaïn-Quecksilberchlorid.

$C_9H_6N.SO_3.C_2H_5.HgCl_2$ bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, lange, farblose Nadeln, die wasserfrei sind und noch nicht bei 250° C. schmelzen. — Die bei der Analyse erhaltenen Resultate sind folgende:

	Gefunden	Berechnet
Hg	39.33	39.37 pCt.
Cl	13.64	13.98 »

Die Untersuchung anderer derartiger Doppelsalze wird fortgesetzt.

Freiburg i./Br., April 1886.

200. Ad. Claus und P. Küttner: Zur Kenntniss der Chinolin-*o*-sulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. April.)

Im Anschluss an die in vorstehendem Aufsatz mitgetheilte Untersuchung über Derivate der Chinolin-*p*-sulfonsäure hatten wir die Absicht, auch verschiedene Betaïne der Chinolin-*o*-sulfonsäure darzustellen und dieselben einem vergleichenden Studium zu unterziehen. Bei den hierauf bezüglichen Versuchen hat sich nun das ebenso überraschende, wie interessante Resultat ergeben, dass im Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit der die Chinolin-*p*-sulfonsäure Betaïne bildet, aus der *o*-Sulfonsäure Betaïne, wenigstens auf dem gleichen Wege, wie aus der ersteren, überhaupt nicht erhalten werden können.

Jodäthyl, überhaupt Halogenalkyle, wirken auf das trockne Silbersalz der Chinolin-*o*-sulfonsäure erst beim Erhitzen über 150° C. im geschlossenen Rohr ein. Bei den Versuchen mit Jodäthyl musste einige Zeit auf 200° C. erhitzt werden, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Beim Ausziehen des Röhreninhaltes mit Aether bleibt neben geringen Mengen freier Orthosulfonsäure nur Jodsilber zurück, und aus der ätherischen Lösung hinterbleibt nach dem Eindunsten eine gelb gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren, am besten aus Chloroform, gereinigt und in Form farbloser, zu Büscheln gruppirter Nadeln erhalten wird. Sie schmelzen bei 66° C. (uncorr.), sind in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht löslich, werden dagegen von kaltem Wasser nicht gelöst. Beim Kochen mit Wasser lösen sich die Krystalle allmählich auf und aus der erkalteten Lösung krystallisirt die Chinolin-*o*-sulfonsäure aus. Offenbar ist die Verbindung Nichts anderes als der Aethylester dieser Säure und dementsprechend wird sie auch beim Erwärmen mit Barythydrat schnell zum Barytsalz verseift.

Die Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Esters führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6N.SO_3C_2H_5$
C	55.71	55.61 pCt.
H	4.41	4.03 »

Das nach dem Kochen mit Wasser durch Neutralisation mit Baryt erhaltene Barytsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_6NSO_3)_2Ba$
Ba	27.89	28.01 pCt.

Derselbe Ester wird mit gleicher Sicherheit auch nach der gewöhnlichen Darstellungsweise durch Einleiten von Salzsäure-

gas in die alkoholische Lösung der *o*-Sulfonsäure erhalten; und alle unsere Versuche, den auf die eine oder andere Weise dargestellten Ester zu dem isomeren Betaïn umzulagern, sind resultatlos geblieben. Man wird demnach constatiren müssen, dass die Chinolin-*p*-sulfonsäure nur Betaïne und keine Ester, die isomere *o*-Sulfonsäure dagegen nur Ester und keine Betaïne zu bilden vermag; und diese Thatsache muss allerdings von hervorragendem Interesse erscheinen, sie verspricht einen neuen Einblick in die Isomerieverhältnisse der Abkömmlinge des Chinolins und andererseits vielleicht auch in die Natur der Betaïne zu gestatten. Jedenfalls muss sie zur weiteren Verfolgung dieser Untersuchungen in den verschiedensten Richtungen auffordern, die ich mir hiermit vorbehalte.

Uebrigens scheinen die beiden genannten Sulfonsäuren des Chinolins auch noch in anderer Beziehung in ähnlicher Weise wesentliche Unterschiede in ihrer Reactionsfähigkeit zu zeigen.

So ist es zum Beispiel bei der früher kurz erwähnten[1]) Untersuchung über die Chinolin-*p*-sulfonsäure mir und Happ nicht gelungen, das Chlorid dieser Säure zu erhalten; während nach unseren Versuchen das Chlorid der Chinolin-*o*-sulfonsäure mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus der Säure selbst, wie aus ihren Salzen dargestellt werden kann. Dasselbe bildet in Alkohol, Aether, Chloroform etc. leicht lösliche, farblose Krystallnadeln, welche bei 124° C. (uncorr.) schmelzen und von Wasser nur langsam zersetzt werden. Bei der Analyse dieses Chlorids erhielt Hr. Küttner folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_6N.SO_2Cl$
C	48.14	47.5 pCt.
H	2.97	2.63 »

Auch die Einwirkung nitrirender Agentien und die Einwirkung von Brom etc. scheint sich für beide Säuren in wesentlich verschiedener Weise zu gestalten. Schliesslich sei erwähnt, dass wir auch die Chinolin-*m*-sulfonsäure in den Kreis dieser vergleichenden Untersuchungen gezogen haben.

Freiburg, im April 1886.

[1]) Diese Berichte XVIII, 366. — Happ, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1884.

201. Ad. Claus und H. Schweitzer: Ueber gechlorte Kresole und gechlorte Toluchinone.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. April.)

Im Anschluss an die früher[1]) mitgetheilten Untersuchungen von Claus und Riemann haben wir reines Orthokresol[2]) nach dem l. c. beschriebenen Verfahren in die Dichlorverbindung übergeführt.

Das Dichlororthokresol besitzt im Allgemeinen die früher für das von Spuren der Paraverbindung verunreinigte Präparat angegebenen Eigenschaften. Es bildet grosse, farblose Nadeln, die bei 54° C. (uncorr.) schmelzen und einen unangenehmen, anhaftenden Geruch besitzen. Es ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser leichter löslich — in alkoholischen und in ätherischen Lösungsmitteln, sowie in den verschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffen, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Mit Ammoniak bildet es nicht ein krystallisirendes Salz.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erhielten wir ein Gemenge von Dichlortoluchinon und Trichlortoluchinon. Für die durch wiederholte Destillation im Dampfstrom gereinigte, aus glänzenden, goldgelben Blättchen bestehende Krystallmasse ergab die Analyse einen Gehalt von 42.4 pCt. Chlor; während

Dichlortoluchinon einen Gehalt von 37.17 pCt. Chlor,

Trichlortoluchinon einen solchen von 47.22 pCt. Chlor

verlangt.

Dass das Vorhandensein von Dichlortoluchinon früher übersehen wurde, überhaupt übersehen werden konnte, hat darin seinen Grund, dass von Riemann das gelbe Product aus Alkohol umkrystallisirt und nur das beim Erkalten der heissen Lösung direct Auskrystallisirte in Untersuchung gezogen war. Dies ist allerdings fast reines Trichlortoluchinon, während das Dichlortoluchinon in Alkohol leichter löslich ist und also im günstigen Fall vollständig in der Mutterlauge gelöst bleiben kann. Wir haben dieses Dichlortoluchinon, das durch fractionirte Krystallisation nur sehr schwierig ganz frei von der Trichlorverbindung erhalten werden kann, noch nicht näher untersucht. Nur das Eine können wir mit aller Bestimmtheit sagen, dass es nämlich nicht identisch ist mit einem derjenigen Dichlortoluchinone, welche bei der Behandlung von Ortho- oder Metakresol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten werden. Wenn man

[1]) Diese Berichte XVI, 1600.

[2]) Aus Orthotoluidin dargestellt. Siedepunkt 187—189° C. Schmelzpunkt 31° C. (uncorr.).

nämlich das bei der Oxydation des Dichlororthokresols mit Chromsäure erhaltene Gemisch von zweifach- und dreifach-gechlortem Toluchinon durch Reduction mit schwefliger Säure in die Hydroverbindungen überführt, so kann man diese beiden letzteren nicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen, vielmehr geht immer das sich gleich bleibende Gemenge mit dem Schmelzpunkt 184—190° C. über, und dieses liess bei der Analyse 40.4 pCt. Chlor finden.

Berechnet für Dichlortoluhydrochinon: 36.7 pCt. Chlor,
für Trichlortoluhydrochinon: 46.8 pCt. Chlor.

Das hier erhaltene Dichlorhydrochinon ist also mit Wasserdämpfen flüchtig.

Wenn man dagegen das mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure aus dem Orthokresol erhaltene Gemenge in die Hydroverbindungen überführt, so lassen sich diese durch Destillation im Dampfstrom trennen. Nur das bei 212° C. (uncorr.) schmelzende Trichlorhydrochinon destillirt über — das unter diesen Umständen erhaltene Dichlorhydrotoluchinon ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, sondern bleibt in Form von farblosen Krystallnädelchen, welche bei 120° C. (uncorr.) schmelzen, im Destillationsgefäss zurück. — Danach sind die früher erwähnten Widersprüche in den Angaben Southworth's und Borgmann's zu berichtigen (vergl. diese Berichte XVI, 1602).

Die Ausbeuten an dem Gemenge von Dichlor- und Trichlortoluchinon bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung aus dem Dichlor-*o*-kresol sind, übereinstimmend mit den früheren Angaben (vide diese Berichte XVI, 1602), immer verhältnissmässig geringe, und nachdem wir nun die Reaction mit dem reinen Dichlor-*o*-kresol bestätigt haben, bleibt in der That für die Entstehung des Trichlortoluchinons keine andere Erklärung als die früher gegebene: dass nämlich die weitergehende Chlorirung zu einem Trichlorproduct durch dasjenige Chlor bewirkt werde, welches in Folge der tiefergehenden Oxydation eines Theiles des Dichlorkresols in Freiheit gesetzt wird und mit der Chromsäure in der wasserfreien Oxydationslösung wohl zunächst Chromoxychlorid gebildet hat. — Wenn diese Ansicht richtig ist, dann muss sich aber die weitergehende Chlorirung verhindern lassen, wenn man die Oxydation in wässriger Reactionsflüssigkeit ausführt, und in dieser Ueberlegung wurde nun die Oxydation des Dichlor-*o*-kresols mit gewöhnlicher Chromsäuremischung, aus dichromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser bestehend, vorgenommen. Wenn man diesen Process vorsichtig ausführt — nähmlich mit reichlicher Menge Wasser verdünnt, Ueberschuss an Schwefelsäure vermeidet, nicht zu stark und nur so lange erhitzt, bis die Reactionsflüssigkeit rein grün

geworden ist — dann erhält man eine reichliche Ausbeute an Oxydationsproduct, welches nach einmaliger Destillation mit Dampf sofort schön rein in gelben, langen Nadeln gewonnen wird. Allein dieses Product ist kein Dichlortoluchinon, sondern

Monochlortoluchinon. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser nicht unlöslich, löst sich etwas reichlicher in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc.; sie ist unzersetzt sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 90° C. (uncorr.) schmelzen — von alkalischen Lösungen wird sie mit dunkel weinrother Farbe gelöst. — Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5ClO_2$
C	53.4	53.58	53.67 pCt.
H	3.2	3.4	3.19 »
Cl	22.6	22.6	22.68 »

Uebergiesst man das Monochlortoluchinon mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von schwefliger Säure, so tritt zunächst eine dunkelgrüne, fast schwarze Färbung ein, die sich nach öfterem Erneuern der schwefligen Säure nach und nach wieder verliert, indem nun weisse Nadeln des Hydrochinons entstehen. — Dieses

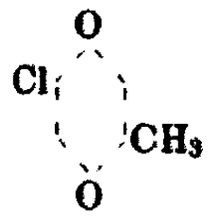
Monochlortoluhydrochinon erhält man am besten, wenn man das Chinon im zugeschmolzenen Rohr mit wässriger, schwefliger Säure 2—3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Man krystallisirt aus Aether um und erhält farblose, lange Krystallnadeln, die bei 115° C. (uncorr.) schmelzen, unzersetzt sich sublimiren lassen und mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig sind, aber am Licht sich allmählich dunkel färben. Ihre Analyse liess finden:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7ClO_2$
C	52.6	52.9 pCt.
H	4.2	4.4 »
Cl	22.0	22.4 »

Diese Entstehung eines Monochlortoluchinons bei der Oxydation des Dichlororthokresols beweist ganz unzweifelhaft, dass in der letzteren Verbindung das eine Chloratom in Parastellung zur Hydroxylgruppe, also in Metastellung zur Methylgruppe steht; für die Stellung des zweiten Chloratomes bleiben demnach noch drei Möglichkeiten, so dass für das Dichlor-*o*-kresol zwischen den 3 folgenden Formeln zu entscheiden wäre:

I. II. III.

Nach dem, was sich heute aus analogen Fällen schliessen lässt, sollte die Formel II als die wahrscheinlichste erscheinen, so dass das eine Chlor zum Hydroxyl, das andere zum Methyl in Parastellung orientirt wäre; dann würde natürlich auch die Structur



für das Monochlortoluchinon zu folgern sein. — Allein diese Schlussfolgerungen sind doch im Ganzen noch so unsicher, dass es mehr als wünschenswerth erscheinen muss, die Stellungsfrage für die beschriebenen Verbindungen experimentell zu entscheiden. Und darauf bezügliche Versuche habe ich bereits in Gemeinschaft mit Hrn. Morris in Angriff genommen.

Auch bei der Chlorirung des Metakresols nach der von uns immer angewandten Methode entsteht nur ein

Dichlormetakresol, das bei der Destillation mit Wasserdampf in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 46° C. (uncorr.) erhalten wird. — In kaltem Wasser fast unlöslich, wird es von kochendem Wasser etwas leichter, von Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther u. s. w. sehr leicht gelöst und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln immer in farblosen, meist büschelförmig gruppirten Nadeln, die stets constant bei 46° C. schmelzen. — Wir haben es im Gegensatz zum Dichlorparakresol, ebenso wie das Dichlororthokresol, immer nur in dieser einen Form erhalten. Eine Chlorbestimmung liess finden:

	Gefunden	Berechnet
Cl	40.2	40.1 pCt.

In der Fähigkeit, mit Ammoniak ein krystallisirendes Salz zu bilden, steht das Dichlormetakresol, wenn ich so sagen darf, in der Mitte zwischen seinen beiden Isomeren. Man erhält solche Krystalle wohl, jedoch nur, wenn man dieses Chlorid mit concentrirter, alkoholischer Ammoniaklösung im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 100° C. erhitzt, und auch dann geht nur ein kleiner Theil in diese krystallisirte Verbindung über. Giesst man von diesen nach dem Erkalten des Rohres in demselben ausgeschiedenen Krystallen die Mutterlauge ab und lässt dieselbe langsam eindunsten, so hinterlässt sie nur unverändertes Dichlormetakresol und zwar den weitaus grössten Theil des zur Reaction gebrachten Materials. Die in geringer Menge erhaltenen Krystalle entwickeln beim Uebergiessen mit Kali lebhaft Ammoniak; sie sind also das gewünschte Ammoniumsalz — sie schmelzen bei 127° C., sind jedoch so unbeständig, dass

sie nicht umkrystallisirt werden können, sondern nach dem Auflösen, auch in Alkohol, wieder freies Dichlorkresol liefern. Ebenso tritt bei der Sublimation Dissociation ein.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird das Dichlormetakresol, wie es scheint, ziemlich glatt oxydirt, wenigstens bildeten sich fast gar keine harzigen Nebenproducte, und ebenso ist die Ausbeute an gelbem Chinon eine bedeutend reichlichere, als bei der Oxydation des Dichlororthokresols. Dennoch ist auch hierbei das Product kein einheitlicher Körper, vielmehr nach der Analyse ein Gemenge von Dichlortoluchinon und Trichlortoluchinon, letzteres allerdings in untergeordneter Menge. Die Chlorbestimmungen ergaben:

40.99 — 41.02 pCt. Chlor;

während sich berechnen

für Dichlortoluchinon: 37.17 pCt. Chlor und
für Trichlortoluchinon: 47.22 » »

Wir haben die beiden Chinone noch nicht von einander trennen können; durch Reduction mit schwefliger Säure liefert das in schönen, gelben Blättchen krystallisirte Gemisch ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Gemisch von Dichlor- und Trichlortoluhydrochinon, welches bei 174° C. (uncorr.) schmilzt und beim Sublimiren sowohl, wie bei der Destillation mit Wasserdampf ziemlich unentmischt übergeht.

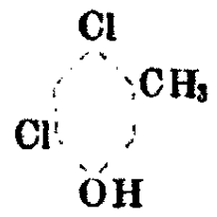
Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure in wässriger Lösung geht die Oxydation unter Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln glatt vor sich. Das erhaltene Product bildet sowohl bei der Destillation mit Wasserdampf, wie beim Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe, glänzende Krystallblättchen, welche bei 103° C. (uncorr.), allerdings unter theilweiser Sublimation, schmelzen. Die Analysen constatirten diese Verbindung als ein reines Dichlortoluchinon:

	Gefunden		Ber. für $C_7H_4Cl_2O_2$
C	43.8	43.91	43.97 pCt.
H	2.3	2.3	2.09 »
Cl	36.8	37.3	37.17 »

Das entsprechende Dichlortoluhydrochinon wird durch Einwirkung von schwefliger Säure leicht in Form von farblosen Krystallnadeln erhalten, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc. löslich sind, bei 171° C. (uncorr.) schmelzen und unverändert subliniren. Die Chlorbestimmung ergab: 36.3 pCt. Chlor, berechnet: 36.7 pCt. Chlor.

Die Thatsache, dass aus dem Dichlormetakresol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in wässriger Lösung glatt ein Dichlortoluchinon entsteht, beweist, dass in dem ersteren kein Chloratom zu der Hydroxylgruppe in Parastellung steht. Dies ist jeden-

falls auffallend, insofern man nach Analogieschlüssen erwarten sollte, dass beim Dichloriren des Metakresols ein Chloratom in Parastellung zum Hydroxyl, das andere in Parastellung zum Methyl treten würde, da beide am Benzolkern enthaltenen Substituenten (Hydroxyl und Methyl) gleichmässig in diese Stellen orientiren:



Eingehendere Untersuchungen zur Entscheidung der Stellungsfrage sowohl für das Dichlormetakresol, wie für das aus ihm bei der Oxydation mit Chromsäure entstehende Dichlortoluchinon sind von Neuem aufgenommen. Jedenfalls hege ich keinen Zweifel, dass das letztere mit dem von Southworth aus dem Metakresol durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Dichlortoluchinon identisch ist, wenn seine Angaben[1]) in Betreff der Eigenschaften — er konnte für das Chinon keinen Schmelzpunkt constatiren und giebt für das Hydrochinon den Schmelzpunkt zu 167 bis 169° C. an — auch nicht ganz mit unserem Befund übereinstimmen.

Freiburg, im April 1886.

202. L. Dulk: Ueber Gravitation und Atomgewicht.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer früheren Mittheilung[2]) hatte ich die Wahrscheinlichkeit einer neuen Hypothese über das Wesen der Atome besprochen, indem ich zeigte, dass Zahlenwerthe, welche mit den Atomgewichten der Alkalimetalle übereinstimmen, sich ergeben, wenn man zwei oder vier materielle Punkte von der Masse = 1 nach dem Gravitationsprincip auf einander einwirken lässt, — in Entfernungen, welche in den denkbar einfachsten Beziehungen zu einander stehen.

In Folgendem glaube ich zu Resultaten gelangt zu sein, welche den Schluss rechtfertigen dürften, dass die Atome nicht aus verschiedenen Quantitäten gleichartiger Materie bestehen, — dass vielmehr

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 270 u. 271.

[2]) Diese Berichte XVIII, 432.

jedes chemisch verschiedene Atom eine eigenartige Materie repräsentirt und diese Materie höchst wahrscheinlich ein eigenthümlicher Bewegungszustand des kosmischen Aethers ist.

Als charakteristisch für die gesammte Materie ist nur die eine Eigenschaft derselben erkannt, dass sie dem Gravitationsgesetz unterworfen ist; es wirken die Atome aufeinander anziehend im Verhältniss der Producte ihrer Atomgewichte und im umgekehrten Verhältniss der Quadrate ihrer Entfernungen. Wenn ich nun in der Zeichnung ein Atomgewicht als einen Kreis darstelle (den ich mir vorläufig als Querschnitt eines sonst noch unbestimmten Körpers denken kann), so werde ich im Allgemeinen den Kreis-Inhalt umgekehrt proportional nehmen zum Atomgewicht. — Alsdann wird eine etwaige Fernwirkung dieses Kreisinhalts, als natürlich fortschreitende Verdünnung desselben gedacht, proportional werden dem Atomgewicht (nicht dem Quadrate desselben) und, unabhängig vom Durchmesser des Kreises, umgekehrt proportional sein dem Quadrate der Entfernung vom Kreismittelpunkt.

Es ergeben sich folgende einfache Beziehungen für die Atomgewichte.

Das Atomgewicht des Wasserstoffs $H = 1$ wird dargestellt in Fig. I als Inhalt eines Kreises, dessen Radius $r = 1$ ist.

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{1} = 1 = H.$$

Fig. I.

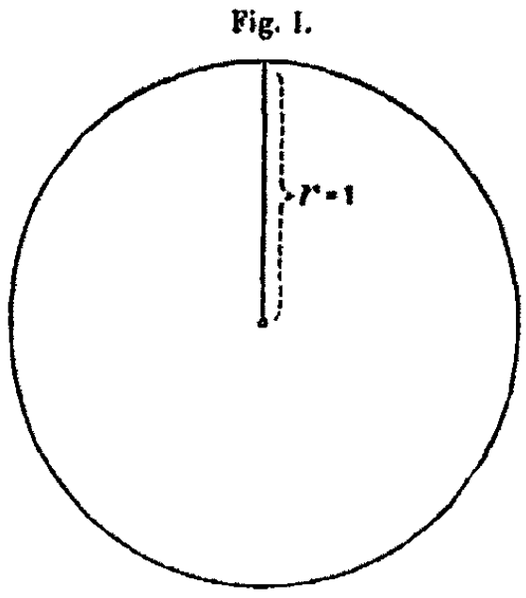
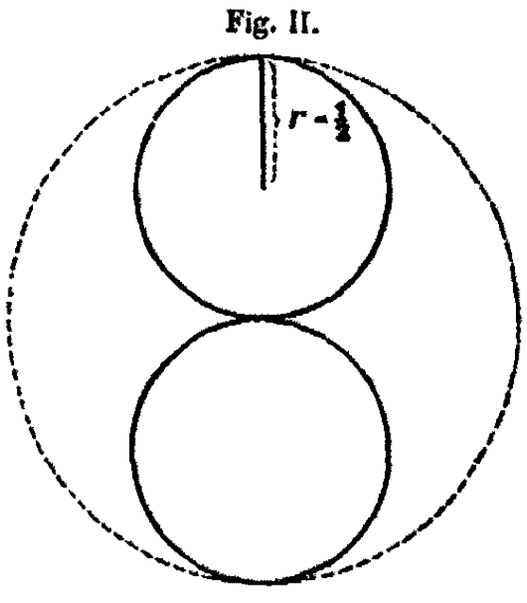


Fig. II zeigt denselben Kreis, in welchem noch 2 Kreise vom Radius: $r = \frac{1}{2}$ eingezeichnet sind. Es berechnet sich daraus:

$$2\,\frac{1}{r^2} - 1 = 7.00 = \mathrm{Li}.$$

Fig. II.



Die folgenden Atomgewichte der Alkalireihe lassen sich berechnen nach der Formel:

$$2\,\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^2}\cdot\frac{1}{\varrho^2} = \text{Atomgewicht},$$

wenn in diese Gleichung für r und ϱ jedesmal die aus den nebenstehenden Figuren III, IV, V und VI zu entnehmenden Werthe eingesetzt werden.

Fig. III.

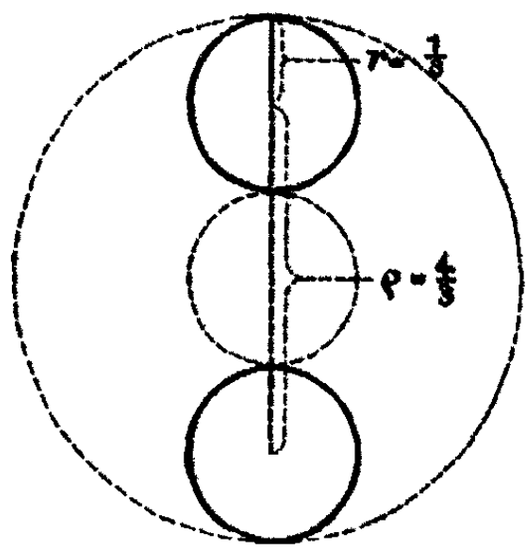
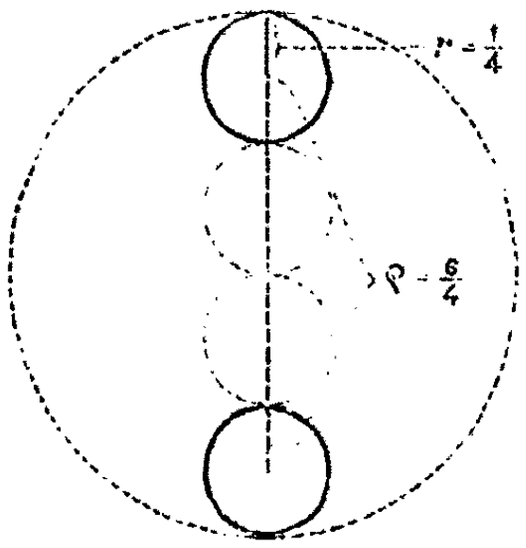


Fig. III zeigt wiederum, ebenso wie sämmtliche in dieser Mittheilung folgenden Atomfiguren, denselben beim Wasserstoff als Einheit gewählten Kreis und in denselben eingezeichnet zwei kleinere Kreise vom Radius $r = \frac{1}{3}$, welche in der grössten möglichen Entfernung von einander den äusseren Kreis von innen berühren. Es berechnet sich aus Fig. III

$$2\frac{1}{r^3} + \frac{1}{r^3} \cdot \frac{1}{\varrho^3}$$
$$= 18 + 5.06 = 23.06 = \text{Na}.$$

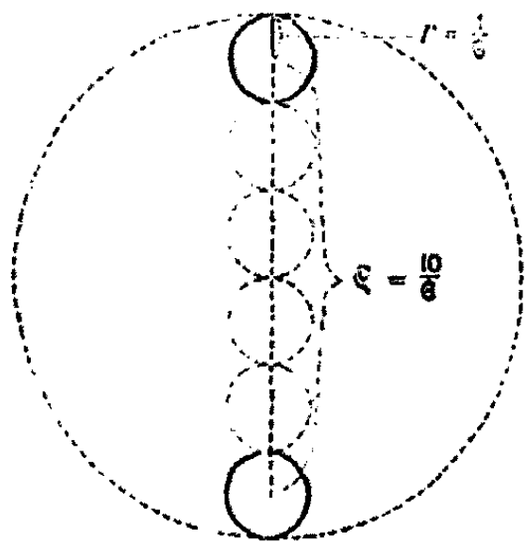
Fig. IV.



Aus Fig. IV, welche, wie auch die zwei folgenden, nach demselben Grundsatze gezeichnet ist, und in welcher die zwei kleineren Kreise den Radius $r = \frac{1}{4}$ haben, berechnet sich:

$$2\frac{1}{r^3} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\varrho^3}$$
$$= 32 + 7.111 = 39.111 = \text{Ka}.$$

Fig. V.



In Fig. V wird $r = \frac{1}{6}$ und $\varrho = \frac{10}{6}$; es ergiebt sich also aus dieser Zeichnung:

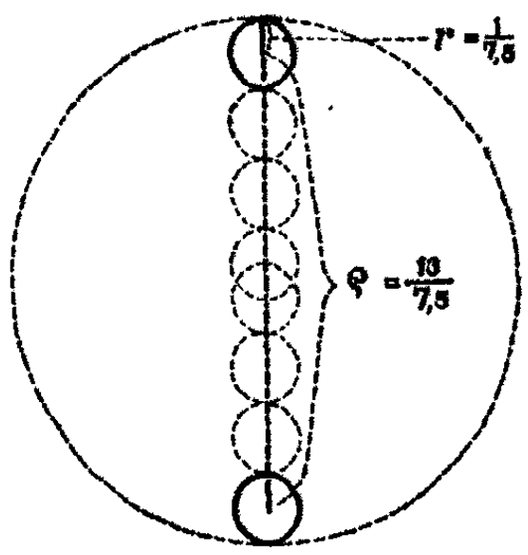
$$2\frac{1}{r^3} + \frac{1}{r^3} \cdot \frac{1}{\varrho^3}$$
$$= 72 + 12.96 = 84.96 = \text{Rb}.$$

In Fig. VI wird $r = \frac{1}{3 + 3 + \frac{3}{2}} = \frac{1}{7.5}$ und $\varrho = \frac{13}{7.5}$, und es berechnet sich daraus:

$$2\frac{1}{r^3} + \frac{1}{r^3} \cdot \frac{1}{\varrho^3}$$
$$= 112.5 + 18.72 = 131.22 = \text{Cs}.$$

Die so berechneten Atomgewichte stimmen mit den experimentell ermittelten genügend überein, und es ergeben sich auch für andere Reihen der Atomgewichte ähnliche sehr einfache Verhältnisse. Es drängte sich mir daher die Frage auf, ob diese Figuren nicht mit dem Wesen der Atome in Beziehung stehen könnten?

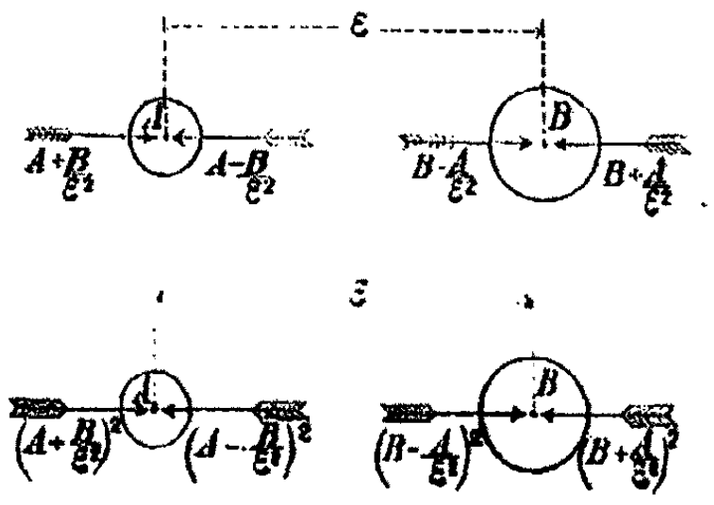
Fig. VI.



Unter gewissen Voraussetzungen bedeuten die so abgeleiteten Atomgewichte die Summe der Quadrate der Winkelgeschwindigkeiten, welche in jedem gezeichneten System für eine gleichzeitige Umdrehung des ganzen Systems vorkommen. Wenn ich nun daraus folgere, dass die Atome beständig rotiren, so kann ich dabei auch eine Einwirkung auf das Medium, in welchem die Atome sich befinden, auf den kosmischen Aether, annehmen und es ist nach dem oben gesagten naheliegend, diese Einwirkung proportional dem Atomgewicht zu wählen. Ferner wird auch diese Einwirkung, wie oben erwähnt, proportional sein dem umgekehrten Quadrat der Entfernung.

Von diesem neuen Gesichtspunkte aus möchte ich in Folgendem eine Erklärung der Gravitation versuchen, indem ich die bewegende Kraft in den Atomen selbst annehme und nicht, wie es bisher geschehen ist, in dem Aether.

Es seien in der Entfernung E von einander A und B zwei Atome, von welchen jedes proportional seinem Atomgewichte A und B auf den Aether eine Anziehung ausübte und (da eine fortwährende Anziehung allein nicht denkbar) auch abstossend wirkte.



Die Anziehung sei umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung. In Folge dieser Anziehung bewegen sich nach A von allen Seiten A Aethertheilchen, und ebenso nach B von allen Seiten B Aethertheilchen, in Folge dessen bewegen sich in der Richtung AB gegen A: $A + \frac{B}{E^2}$ Aethertheilchen, gegen B: $B - \frac{A}{E^2}$ Aethertheilchen; desgleichen in der Richtung BA gegen B: $B + \frac{A}{E^2}$ und gegen A: $A - \frac{B}{E^2}$ Aethertheilchen. Nehme ich nun den Aether als continuirlich an, so werden die in der Richtung AB gegen A stossenden $A + \frac{B}{E^2}$ Aethertheilchen sich mit der Geschwindigkeit $A + \frac{B}{E^2}$ bewegen, die gegen B stossenden $B - \frac{A}{E^2}$ Aethertheilchen sich mit der Geschwindigkeit $B - \frac{A}{E^2}$ bewegen; die entsprechenden Kräfte sind also $\left(A + \frac{B}{E^2}\right)^2 + \left(B - \frac{A}{E^2}\right)^2$ und in der entgegengesetzten Richtung BA werden die bewegenden Kräfte: $\left(B + \frac{A}{E^2}\right)^2 + \left(A - \frac{B}{E^2}\right)^2$.

Es werden also die von Aufsen gegen die Atome drückenden Kräfte:

$$\left(A + \frac{B}{E^2}\right)^2 + \left(B + \frac{A}{E^2}\right)^2$$

und die in entgegengesetzter Richtung von Innen nach Aufsen treibenden Kräfte:

$$\left(A - \frac{B}{E^2}\right)^2 + \left(B - \frac{A}{E^2}\right)^2,$$

und es resultirt für die Grösse der nach der Mitte treibenden Kraft:

$$\left(A + \frac{B}{E^2}\right)^2 + \left(B + \frac{A}{E^2}\right)^2 - \left(A - \frac{B}{E^2}\right)^2 - \left(B - \frac{A}{E^2}\right)^2 = 8 \cdot \frac{A \cdot B}{E^2},$$

eine Kraft, welche proportional ist dem Product der beiden Atome und umgekehrt proportional ist dem Quadrate der Entfernung derselben, und somit als Gravitationskraft gelten könnte.

Wie jedoch schon oben erwähnt, ist eine Anziehung des Aethers ohne gleichzeitige Abstossung nicht denkbar, und wenn die Abstossung nach demselben Princip erfolgt, wie die Anziehung, ist obige Erklärung der Gravitation hinfällig, weil die resultirenden Kräfte sich dann das Gleichgewicht halten würden.

Ich möchte daher annehmen, dass die Atome continuirlich aus allen Richtungen den Aether anziehen, und im Gegensatz dazu, dasselbe Aetherquantum in Form von Wellenbewegungen, welche neben einander bestehend fortschreiten, wieder in den Raum aussenden. — Eine solche Annahme würde, so weit ich urtheilen kann, meine Er-

klärung der Gravitation als zulässig erscheinen lassen, und zugleich mit bekannten Thatsachen nicht im Widerspruch stehen.

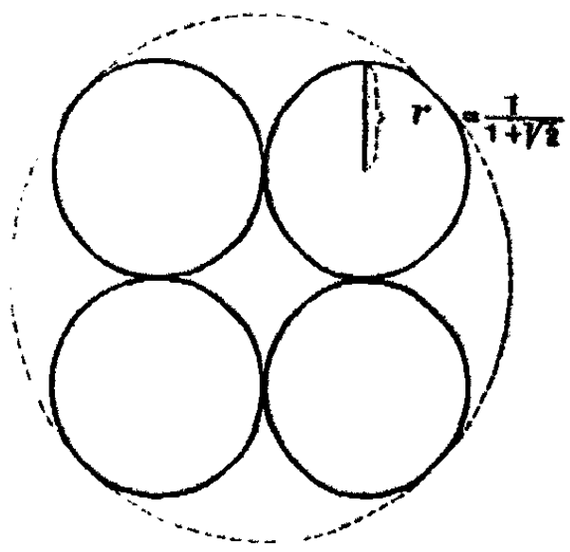
Den Alkalimetallen am nächsten verwandt werden gewöhnlich die Elemente der Kupferreihe angenommen. Die Atomgewichte dieser Reihe, mit 2 resp. 4 multiplicirt, lassen sich in ganz ähnlicher Weise, wie die der Alkalireihe, entwickeln, indem auch hier in denselben äusseren Kreis des Wasserstoffs, 2, 3, 4, 6, 7.5, innere Kreise eingezeichnet werden, aber nicht in der Richtung des Durchmessers, sondern in quadratförmiger Anordnung.

Fig. VII zeigt vier eingezeichnete Kreise vom Radius $r = \frac{1}{1+\sqrt{2}}$; es lässt sich aus dieser Figur analog der bei Fig. II für Litium gewählten Berechnungsweise ableiten:

$$4\,\frac{1}{r^2} - 4 = 19.312$$
$$= 2 \cdot 9.656$$

und 9.656 ist annähernd doppelt so gross, wie das gewohnte Atomgewicht des Berylliums.

Fig. VII.



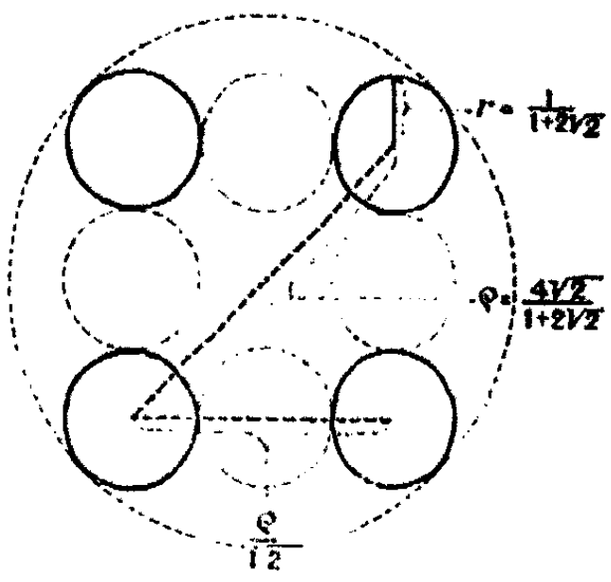
Aus den folgenden Figuren VIII bis XI lassen sich die entsprechenden Werthe berechnen nach der Gleichung:

$$4 \cdot \frac{1}{r^2} + 2 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\varrho^2} + 4 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\varrho}{\sqrt{2}}\right)^2}$$
$$= \text{Atomgewicht.}$$

Wenn man aus Figur VIII die Werthe $r = \frac{1}{1+2\sqrt{2}}$ und $\varrho = \frac{4\sqrt{2}}{1+2\sqrt{2}}$ in diese Gleichung einsetzt, erhält man:

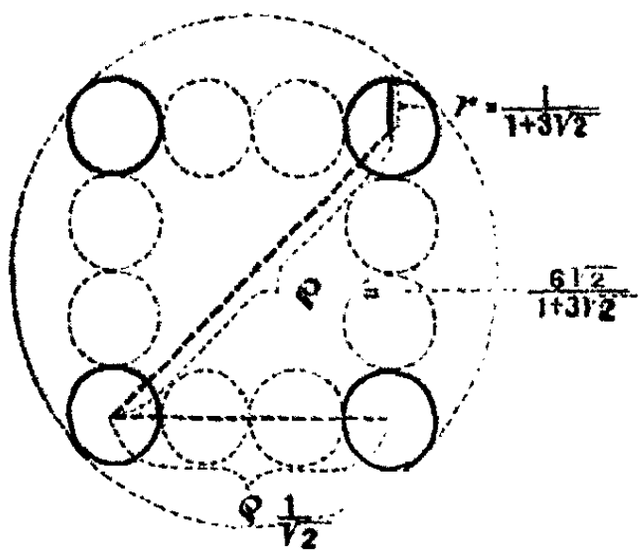
$$58.628 + 13.427 + 53.708 = 125.763$$
$$= 2 \cdot 62.88$$
$$= 2 \cdot \text{Cu}\ ^{1})$$

Fig. VIII.



[1]) Allerdings wird allgemein Cu = 63.3 angenommen; es ergeben auch in schöner Uebereinstimmung die von Berzelius, Hampe und Baubigny ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen dasselbe zu 63.3, wenn O = 16 angenommen wird. Erdmann und Marchand gelangen zu einem noch etwas

Fig. IX.



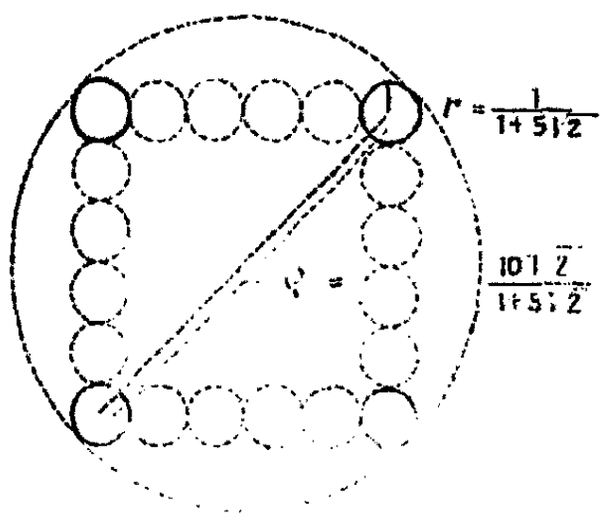
Aus Figur IX ergeben sich die Werthe $r = \frac{1}{1+3\sqrt{2}}$ und $\varrho = \frac{6\sqrt{2}}{1+3\sqrt{2}}$, somit wird:

$$4 \cdot \frac{1}{r^2} + 2 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\varrho^2} + 4 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\varrho}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

$$= 109.94 + 20.984 + 83.938$$
$$= 214.862 = 2 \cdot 107.431 = 2 \cdot \text{Ag.}$$

Aus Fig. X erhält man die Werthe $r = \frac{1}{1+5\sqrt{2}}$ und $\varrho = \frac{10\sqrt{2}}{1+5\sqrt{2}}$, somit wird:

Fig. X.



$$4 \cdot \frac{1}{r^2} + 2 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\varrho^2} + 4 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\varrho}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

$$= 260.586 + 42.435 + 169.74$$
$$= 472.743 = 4 \cdot 118.19 = 4 \text{ Sn.}^{1})$$

Aus Fig. XI berechnet sich mit $r = \frac{1}{1+6.5\sqrt{2}}$ und $\varrho = \frac{13\sqrt{2}}{1+6.5\sqrt{2}}$

$$4 \cdot \frac{1}{r^2} + 2 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\varrho^2} + 4 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\varrho}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

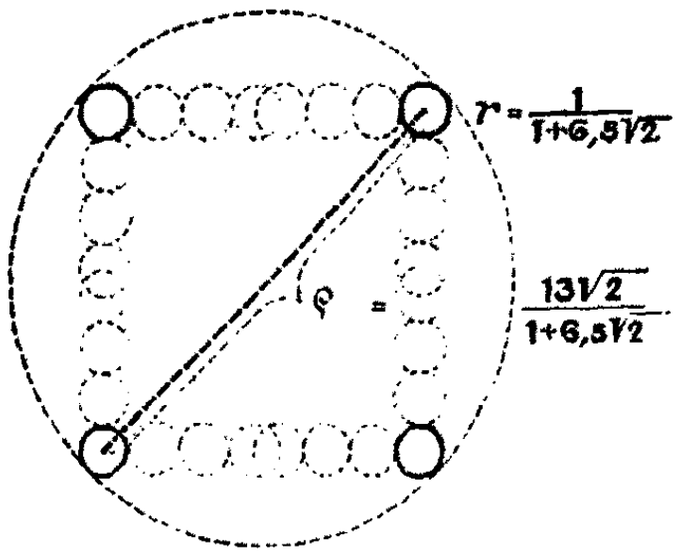
$$= 415.5 + 63.84 + 255.4$$
$$= 734.74 = 4 \cdot 183.7 = 4 \cdot \text{Wo.}$$

---

höheren Atomgewicht. Wäre es aber nicht vielleicht möglich, dass den von diesen Forschern gewählten Methoden ein gemeinsamer Fehler anhaftet? — Die älteren Bestimmungen von John Davy, durch Zersetzung des Kupferchlorür und des Kupferchlorid ergaben nach derselben Berechnung 63.0 und 62.88 für dieses Atomgewicht. — Vielleicht wäre es von Wichtigkeit eine neue Atomgewichtsbestimmung des Kupfers vorzunehmen, und ich möchte, falls eine Stickstoffverbindung dabei Verwendung finden sollte, hier gleich erwähnen, dass meine Theorie für H = 1 höchst wahrscheinlich O = 16 und N = 13.928 verlangen wird.

[1]) Anstatt Sn hätte ich an dieser Stelle Au erwartet; es sei daher hier schon erwähnt, dass ich nach derselben Berechnungsweise ein noch höheres Vielfaches von 196.5 erhalten habe, als ich in denselben Kreis anstatt des in obiger Reihe eingehaltenen Vierecks ein Zwölfeck einzeichnete.

Fig. XI.



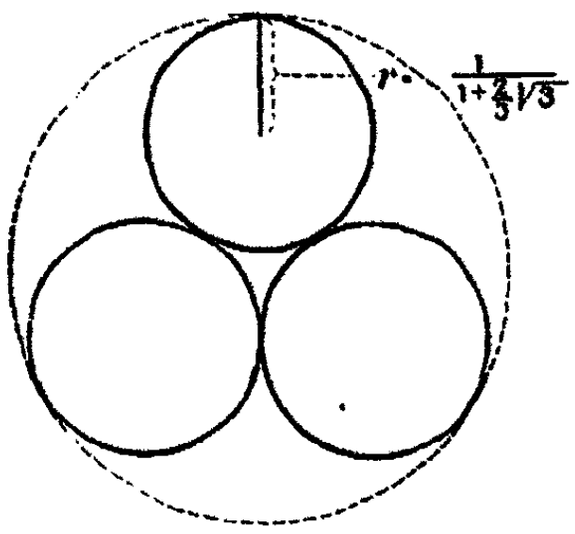
Wenn auch Zinn und Wolfram in mehrfacher Beziehung nicht in diese Reihe hineinzupassen scheinen, so war ihre bisherige Einstellung in andere Reihen mindestens ebenso unwahrscheinlich; und da ihre Atomgewichte zu den Figuren X und XI sehr gut passen, hoffe ich, dass sich noch andere Gesichtspunkte werden gewinnen lassen, welche dafür sprechen.

Es ergeben also die Figuren VII bis XI. nach denselben Grundsätzen berechnet. mit welchen die Figuren I bis VI zur Berechnung der Atomgewichte der Alkalimetalle verwerthet wurden, Zahlenwerthe, welche mit den Atomgewichten von Be, Cu, Ag, Sn und Wo übereinstimmen, wenn man die für diese Elemente gebräuchlichen Atomgewichte bei den drei ersten mit 2 und bei den zwei letzten mit 4 multiplicirt. Dem Einwande, dass die Atomgewichte nicht doppelt oder vierfach so grofs sein können, wie die jetzt gebräuchlichen. glaube ich dadurch begegnen zu können. dass meine Theorie nothwendiger Weise eine kleine Veränderung der Grundlage der jetzigen Gastheorie verlangt. insofern sie Theorie der molekularen Stösse ist. Die molekularen Stösse werden nämlich bei den in obigen Figuren gezeichneten Atomen nicht proportional der Anzahl der Moleküle erfolgen. sondern wahrscheinlich proportional der Anzahl der in den Atomen enthaltenen und bei den Molekülen zur Wirkung gelangenden Bewegungscentren, als welche die verschiedenen in den Figuren gezeichneten Kreise wohl werden aufzufassen sein. In Folge dessen wird die Grösse des Moleküls in dem Sinne der Anzahl der Kreise in den Atomfiguren verändert angenommen werden müssen, und dem entsprechend auch die Grösse des Atoms, da das Atomgewicht als die kleinste im Molekül beobachtete Menge definirt wird.

Ferner würden nach meiner Theorie die molekularen Stösse bedingt sein durch die Rotation der Atome und Moleküle. Vielleicht

könnte auch so die Elasticität und Reibung der Gase u. s. w. ebenso gut wie bisher erklärt werden, es würde dann die jetzige Schlussfolgerung aus der Gastheorie, dass z. B. jedes Wasserstoffmolekül sich mit einer geradlinigen Geschwindigkeit von 1844 Meter pro Sekunde (bei 0°) bewegt u. s. w., welche trotz aller Gegenerklärungen mir doch unvereinbar erscheint mit der Thatsache der überraschenden Langsamkeit, mit welcher sich zwei in Berührung gebrachte indifferente Gase mischen, nicht mehr nothwendig sein. In der Lehre vom Licht ist die ursprüngliche Emissionstheorie von Newton ersetzt worden durch die Wellentheorie. Sollte es nicht wahrscheinlich sein, dass, da alles Licht von Materie ausgeht, auch für die Materie (der Gase) ein ähnliches Princip anzuwenden ist?

Fig. XII.



Als dritte Reihe der Atomgewichte will ich in Folgendem einige drei- bis sechswerthige Elemente besprechen.

Fig. XII zeigt den beim Wasserstoff als Einheit angenommenen Kreis, in welchem 3 gleiche Kreise eingezeichnet sind.

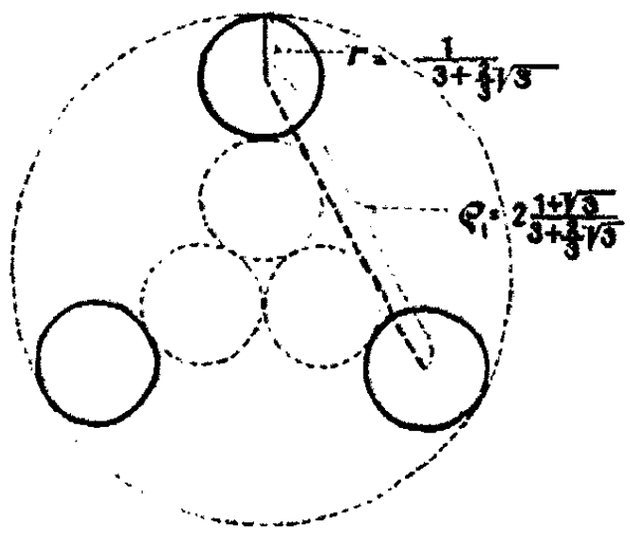
Analog der für Li und Be angewandten Berechnungsweise lässt sich aus dieser Figur ableiten mit

$$r = \frac{1}{1 + \frac{2}{3}\sqrt{3}};$$

$$3\left(1 + \frac{2}{3}\sqrt{3}\right)^2 - 3 = 10.928,$$

eine Zahl, welche mit dem Atomgewicht des Bor genügend übereinstimmt.

Fig. XIII.



Die folgenden Fig. XIII, XIV und XV ergeben nach der Gleichung:

$$3 \cdot \frac{1}{r^2} + 3 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\rho_1^2} = \text{Atomgewicht},$$

Zahlenwerthe, welche je dreimal so gross sind, wie die üblichen Atomgewichte von Aluminium, Eisen und Molybdän.

Es berechnet sich aus Fig. XIII mit

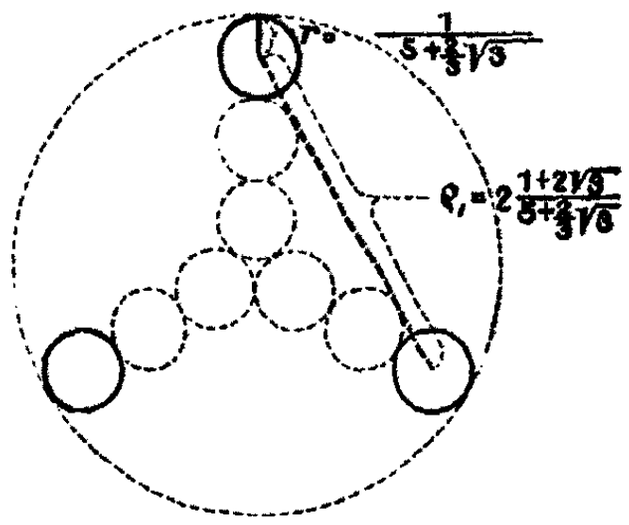
$$r = \frac{1}{3 + \frac{2}{3}\sqrt{3}}$$

und

$$\varrho_1 = 2 \cdot \frac{1+\sqrt{3}}{3+\frac{2}{3}\sqrt{3}};$$

$$3 \cdot \frac{1}{r^2} + 3 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\varrho_1^2}$$
$$= 51.784 + 29.94 = 81.72$$
$$= 3 \cdot 27.24 = 3 \cdot \text{Al.}$$

Fig. XIV.



Aus Fig. XIV berechnet sich mit

$$r = \frac{1}{5+\frac{2}{3}\sqrt{3}}$$

und

$$\varrho_1 = 2 \cdot \frac{1+2\sqrt{3}}{5+\frac{2}{3}\sqrt{3}};$$

$$3 \cdot \frac{1}{r^2} + 3 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\varrho_1^2}$$
$$= 113.64 + 53.88 = 167.52$$
$$3 \cdot 55.84 = 3 \cdot \text{Fe.}$$

Ebenso lässt sich aus Fig. XV berechnen mit

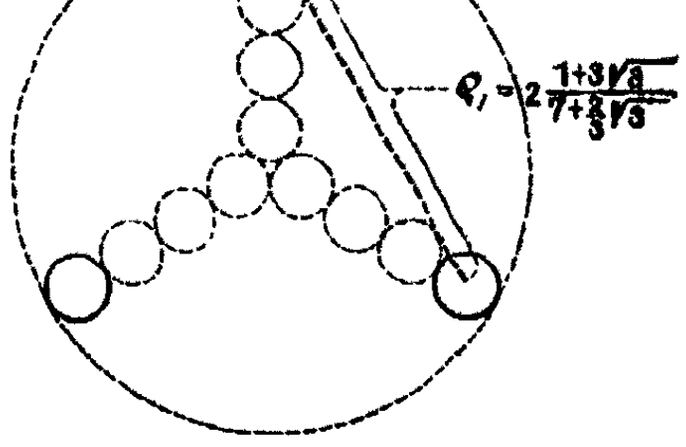
$$r = \frac{1}{7+\frac{2}{3}\sqrt{3}}$$

und

$$\varrho_1 = 2 \cdot \frac{1+3\sqrt{3}}{7+\frac{2}{3}\sqrt{3}};$$

$$3 \cdot \frac{1}{r^2} + 3 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\varrho_1^2}$$
$$= 199.5 + 86.38 = 285.88$$
$$3 \cdot 95.29 = 3 \cdot \text{Mo.}$$

Fig. XV.



Diese Atomgewichte stimmen mit den empirisch ermittelten fast vollständig überein und ich brauche dem oben Gesagten vorläufig nichts hinzuzufügen.

Eine Eigenthümlichkeit meiner in den Fig. I bis XV versuchten geometrischen Deutungen der Atomgewichte besteht darin, dass ihre Dimensionen in der Ebene bleiben, während doch mit höchster Wahrscheinlichkeit eine räumliche Ausdehnung der Atome nach den drei Dimensionen anzunehmen ist. Ich versuchte daher zunächst meine

Theorie zu prüfen an der räumlichen Ausdehnung der Atome im festen Aggregatzustande, d. h. am Atomvolumen.

Leider bin ich noch nicht zu einem befriedigenden Resultate gelangt, möchte aber doch folgende einfache Gleichungen mittheilen.

Berechnet man sich das Atomvolumen für die aus den Fig. I bis XV abgeleiteten Atomgewichte (resp. Vielfache der Atomgewichte) aus dem bekannten specifischen Gewichte, so erhält man folgende Verhältnisszahlen:

	Li	Na	Ka	Rb	Cs
Specifisches Gewicht	= 0.59	0.97	0.86	1.52	1.88
Atomvolum $\cdot \frac{R}{\varrho}$	= 11.86	11.89	15.16	11.18	10.74
$\frac{\text{Atomvolum}}{\text{Atomgewicht}} \cdot \frac{1}{R \cdot \varrho}$	= 6.78	4.64	6.20	4.74	4.60

	Be	Cu	Ag	Sn	Wo
Specifisches Gewicht	= 2.1 — 1.9	8.8	10.5	7.29	19.1—16.1
Atomvolum $\cdot \frac{R}{\varrho}$	= 6.5 — 7.2	5.05	4.82	9.17	4.18 — 4.96
$\frac{\text{Atomvolum}}{\text{Atomgewicht}} \cdot \frac{1}{R \cdot \varrho}$	= 1.96—2.17	0.59	0.61	1.26	0.59 — 0.70

	Bo	Al	Fe	Mo
Specifisches Gewicht	= 2.68	2.56	7.78	8.6
Atomvolum $\cdot \frac{R}{\varrho}$	= 3.53	10.13	4.18	2.68
$\frac{\text{Atomvolum}}{\text{Atomgewicht}} \cdot \frac{1}{R \cdot \varrho_1}$	= 0.87	1.23	0.54	0.62

Eine Discussion dieser Zahlen wäre verfrüht; es wird sich aber voraussichtlich, wenn ein umfangreicheres Material vorliegt, eine einfache Gesetzmässigkeit nachweisen lassen, welche meine Atomfiguren in Beziehung bringt zu der Dichte der Körper.

Berlin, März 1886.

203. Georg W. A. Kahlbaum: Weitere Belege für die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt.

[I. Abhandlung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Bannow.)

Die von mir nachgewiesene Differenz in den Resultaten der statischen und der dynamischen Methode der Dampfspannkraftsmessung [1]) hat mich seinerzeit dahin geführt, zu behaupten, dass für das, was der Chemiker »Siedepunkt« zu nennen gewohnt ist und wofür ich den Namen »Kochpunkt« vorgeschlagen habe, bei niederen Drucken die landläufige Definition: »Siedepunkt ist diejenige Temperatur, bei welcher die Dämpfe einer Flüssigkeit einer Quecksilbersäule von bekannter Höhe das Gleichgewicht halten« nicht zutreffend ist.

In allen Fällen habe ich seinerzeit aus angeführten Gründen in gleicher Weise und im gleichen Apparat gearbeitet. Wie meine Arbeit selbst direct dem praktischen Leben im chemischen Laboratorium entsprungen war, so war auch der angewandte Apparat demselben entlehnt. Es war, unwesentliche Modificationen abgerechnet, der gleiche Apparat, der tagtäglich in allen Laboratorien zur Bestimmung des Kochpunktes bei vermindertem Druck angewendet wird. Bei Bestimmungen mit eben diesem Apparat zeigte sich die Differenz zwischen Siedepunkt und Kochpunkt. Es blieb nachzuweisen, dass Druck und Temperatur, die beiden Grössen, die allein in Betracht kommen, in einem derartigen Apparat wirklich richtig gemessen werden; dass nicht etwa in Folge von Stauungen oder Reibungen der Dampfdruck vom Manometer geringer angegeben wird als es der ist, unter welchem die Flüssigkeit thatsächlich kocht; dass nicht etwa mechanische Ueberheizung es ist, welche die Temperatur höher erscheinen lässt. In Folgendem werde ich mich bemühen nachzuweisen, dass keines von beiden der Fall, dass die manometrischen wie thermometrischen [2]) Angaben den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen.

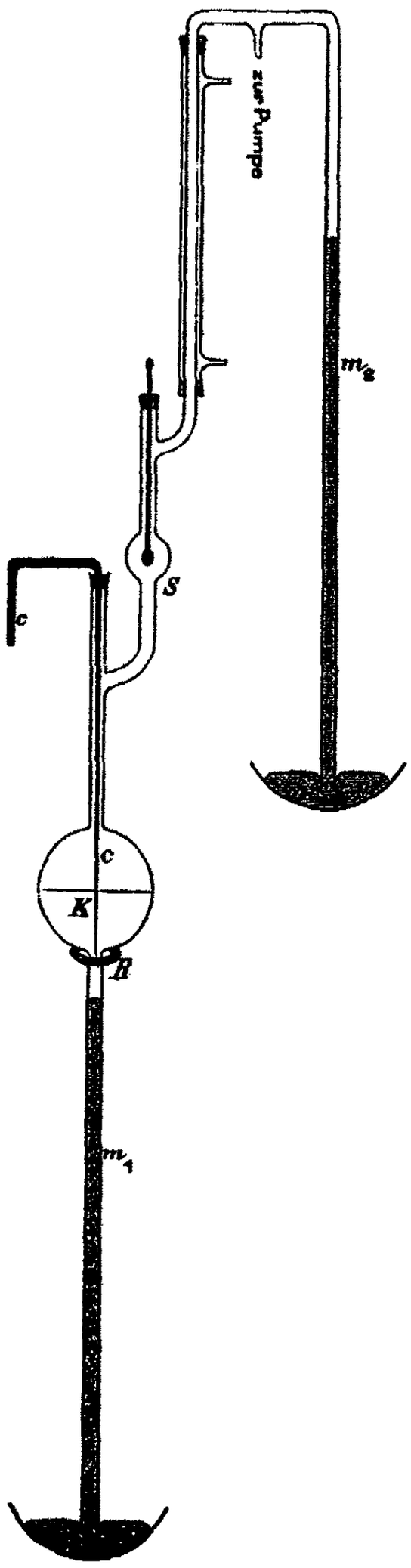
Ehe ich zur Beschreibung der Apparate und Versuche selbst übergehe, bemerke ich, dass in allen Fällen die Druckmessungen einfach durch Anlegung eines Millimeterstabes vorgenommen wurden, dass weder die Barometerhöhen auf 0^0 reducirt, noch die Thermometer corrigirt sind, da bei den niedrigen Drucken, bei denen ich be-

---

[1]) Siehe Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen, Leipzig, Barth 1885, p. 135 und diese Berichte XVII, p. 1263 ff.

[2]) Bei den thermometrischen Messungen natürlich mit der Einschränkung, soweit ein Quecksilberthermometer überhaupt im Stande ist, die wahre in einem Raume herrschende Temperatur anzugeben.

Fig. 1.



obachtete, die Differenzen von Siedepunkt und Kochpunkt so bedeutend, dass genannte Beobachtungsfehler für das Gesammtresultat von zu vernachlässigendem Einfluss sind.

Sämmtliche Versuche wurden mit Buttersäure angestellt, und zwar aus dem Grunde, weil Hr. Dr. Schumann [1]) ebenfalls mit dieser Säure neben meinen Angaben auch noch die Tensionsbestimmungen des Hrn. Prof. Landolt [2]) controllirt hat.

I. Druckmessung.

Es würde zu viel des schon so vielfach in Anspruch genommenen Raumes der Berichte erfordern, wollte ich die verschiedenen Apparate beschreiben, die ich nach und nach angewendet habe, um alle Einwendungen, die gegen jede Art der Druckmessung vorgebracht werden können, zu wiederlegen, das mag an anderer Stelle geschehen. Ich will mich hier darauf beschränken, den endgültig angewendeten Apparat zu beschreiben, da gegen die damit vorgenommenen Druckmessungen Einwendungen nicht wohl werden erhoben werden können.

Der nebenstehend abgebildete Apparat Fig. 1 ist leicht verständlich. Das Glaskölbchen K vom Inhalte ± 500 ccm war auf dem Manometerrohr M_1 aufgeschmolzen und trug an seinem Halse angeschmolzen das Siederohr S, in welchem an der zur Kugel auf-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2085.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Supplbd. VI, 129.

geblasenen Stelle sich die Thermometerkugel befand. Durch einen aufrecht stehenden Kühler führte das Siederohr nach doppelter Biegung zu dem zweiten Manometer M_2, während ein Ansatzstück zu einer Wasserluftpumpe führte. Durch den Hals von K führte eine Capillare C bis in den oberen Theil des Manometers M_1. Ein ringförmiger Brenner R wurde um M_1 bis dicht unter K geschoben. Nachdem die unteren Oeffnungen von M_1 und M_2 durch Quecksilber verschlossen, wurde die Pumpe in Gang gesetzt, wodurch natürlich in beiden Manometern das Quecksilber bis zu der, dem Druck im Apparate entsprechenden Höhe stieg. Stand alles ein, so wurde durch die aussen U-förmig gebogene Capillare C Buttersäure in den Apparat saugen gelassen. Der Druck der Flüssigkeit erniedrigte selbstverständlich den Quecksilberstand in M_1. War der Apparat wieder in Ruhe, so wurde der Stand des Quecksilbers in den Manometern markirt und das Gas entzündet.

Es bedarf einer Auseinandersetzung nicht, dass das Manometer M_1 da es ja die Flüssigkeit selbst wägt, durchaus den Druck messen muss, unter welchem die Flüssigkeit kocht. Stimmen dann die Manometer M_1 und M_2 überein, so ist der einwandlose Beweis geliefert, dass die gewöhnliche Art der Druckmessung in der That auch den auf einer kochenden Flüssigkeit lastenden Druck angiebt. Das ist thatsächlich der Fall. Unter keiner Bedingung zeigten die Manometer ersichtliche Differenzen, bei willkürlichen Druckänderungen bewegten sie sich vielmehr gleichmässig und ergaben mit meinen früheren Angaben über mein Erwarten genau übereinstimmende Resultate.

Z. B. Bei einem Versuche betrug der Luftdruck 743 mm, die Höhe der Buttersäure über dem Quecksilber in M_1 = 90 mm, daher Quecksilber in M_1 725 mm, in M_2 dagegen 730 mm. Der Druck im Apparat also 13 mm, die beobachtete Temperatur 67° C. Aus den früheren von mir angegebenen Zahlen berechnet sich der Kochpunkt bei 13 mm auf 66.8° C., also völliges Uebereinstimmen; dagegen giebt Prof. Landolt für den gleichen Druck 40° C. an, also eine Differenz von 27° C. Der Temperatur von 76° entspräche nach Hrn. Landolt ein Druck von 36 mm, also eine Druckdifferenz von 23 mm.[1])

Nach vorgesagtem scheint es mir erwiesen, dass nicht fehlerhafte Druckmessungen es sind, die die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt erklären.

[1]) Uebrigens stand, da durch das Durchsaugen der Luftbläschen durch die Capillare die Flüssigkeit ohne jedes Stossen kochte, die darunter befindliche Quecksilberkuppe so ruhig, dass der Apparat auch zu feineren Messungen unter Anwendung eines Kathetometers z. B. durchaus gut zu verwenden wäre.

II. Temperaturmessung.

Offenbar waren die Einwendungen, die gegen die von mir gewählte Art der Temperaturmessung vorgebracht werden konnten, sehr viel weniger schwerwiegend. Bei dem durch das eigenthümlich geformte Siederohr von der Flüssigkeitsoberfläche verhältnissmässig weit entfernt angebrachten Thermometer, bei dem siedeerleichternden Einfluss der fortwährend durch die heftig bewegte Flüssigkeit durchstreichenden Luftbläschen, lagen kaum zwingende Gründe vor, an eine Ueberheizung des sich fortwährend condensirenden Dampfes zu glauben. Da aber der einmal gemachte Einwand trotz dieser Ueberlegungen und trotz der Uebereinstimmung meiner Beobachtung mit den von anderen Forschern und in anderen Apparaten gemachten nicht aufgegeben wurde, musste wohl auch der experimentelle Nachweis seiner Unhaltbarkeit noch erbracht werden.

Hatte wirklich eine mechanische Ueberheizung des Dampfes statt, so musste dieselbe mit der Entfernung von der überheizten Flüssigkeit abnehmen und es musste durch gesteigerte Wärmezufuhr Flüssigkeit und Dampf beliebig überheizt werden können.

Bei dem ersten Versuche waren in einem nach dem gleichen Princip wie der Fig. 1 abgebildete, jedoch ohne das Manometer M_1 hergestellten Apparat an dem Kolben K noch zwei Glas-Tubuli angebracht, durch die zwei Thermometer derart eingeführt wurden, dass T_1 dicht über der Flüssigkeit sich befand und T_2 in die Flüssigkeit selbst tauchte, während das dritte T_3 sich an der gleichen Stelle in dem Siederohr befand, wie es Fig. 1 zeigt. Der Apparat wurde in Gang gesetzt. Die Druckmessung ergab 24 mm, die Thermometer zeigten T_1 75°, T_2 77°, T_3 75° C. Früher hatte ich angegeben 76° C.. Hr. Landolt dagegen hatte 55° C. für diesen Druck beobachtet.

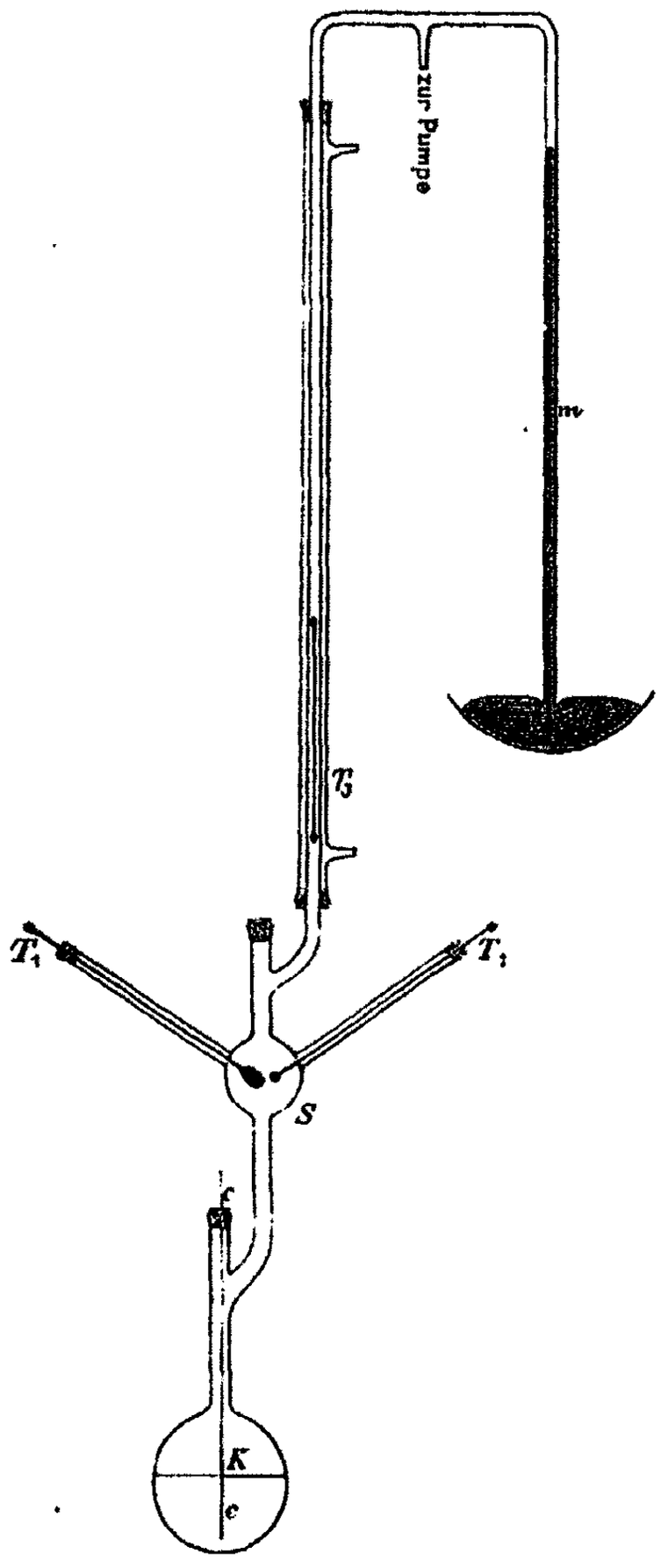
Es zeigt der Versuch, dass die Temperatur der Flüssigkeit wenig höher als die des Dampfes gefunden wird, gleichgültig ob dieselbe dicht über oder in ziemlicher Entfernung von der kochenden Flüssigkeit gemessen wird.

In pag. 73 dieses Jahrganges der Berichte schreiben die Herren Prof. Dr. Ramsay und Dr. Young: »Würde Hr. Kahlbaum uns wohl erlauben, ihm zu empfehlen, einige seiner Versuche mit einem mit Baumwolle umhüllten Thermometer zu wiederholen? Wir zweifeln nicht, dass er in den meisten Fällen keine abnormen Resultate bekommen würde«.

Wiewohl ich nicht recht einzusehen vermag, warum ein mit Baumwolle umhülltes Thermometer so wesentlich andere Temperaturen angeben sollte, als ein nicht mit dieser Hülle versehenes und wiewohl ich es, darf ich sagen fast pflichtgemässer gefunden hätte, die Herren selbst hätten die Güte gehabt einige meiner Versuche zu

wiederholen, bevor sie dieselben »werthlos« nannten, habe ich ihrem Wunsche doch gern Folge gegeben und konnte feststellen, dass in der That die Baumwollhülle, sie sei vorher benetzt oder nicht, ohne irgend welchen nennenswerthen Einfluss auf die Temperaturangaben des Thermometers ist.

Fig. 2.



Vorstehende Figur 2 zeigt den angewendeten Apparat, der sich wohl leicht von selbst erklärt. T_1 war ein mit Baumwolle umhülltes, T_2 ein gewöhnliches Thermometer, ausserdem befand sich noch ein freihängendes auf und ab bewegliches Thermometer T_3 im Kühlrohr. C ist wiederum die Capillare.

Den folgenden Versuch entnehme ich meinem Tagebuch:

Zeit	T_1	T_2	T_3	Druck
$4^h\ 50^m$	19.0^0	18.5^0	10.0^0	—
$5^h\ 05^m$	70.0^0	70.5^0	10.5^0	19 mm
$5^h\ 20^m$	70.5^0	71.0^0	10.5^0	19.5 »

Früher fand ich bei dem gleichen Druck 72^0 C., Hr. Prof. Landolt 52^0 C. T_1 und T_2 befanden sich 200mm über dem Flüssigkeitsspiegel, T_3 1070 mm über demselben. Eine Baumwollenumhüllung ist demnach auf die Temperaturangaben des Thermometers wie vorauszusehen war, einflusslos.

Offenbar wurde T_3 in dieser Stellung von den Dämpfen noch nicht berührt. Ich konnte jedoch im Kühler deutlich die Stelle wahrnehmen, an welcher sich Condensationsnebel bildeten. Desshalb liess ich bei einem weiteren Versuch T_3 soweit herab, dass die Kugel des freihängenden, die Kühlerwand nirgends berührenden Thermometers, sich gerade an dieser Stelle befand.

Beim Beginn dieses wurde ungefähr gleich stark gekocht, wie bei dem vorigen Versuche. Die Baumwollhülle war diesmal mit Flüssigkeit völlig durchtränkt. Ich notirte:

Zeit	T_1	T_2	T_3	Druck
$7^h\ 10^m$	28^0	31^0	11.5^0	— mm
$7^h\ 25^m$	72^0	72^0	40^0	21.5 »

Es wurde nun stärker erhitzt und während T_1 und T_2 sich durchaus constant erhielten stieg T_3 auf 60^0. Es wurde noch mehr Feuer gegeben, so dass das Sieden zu sehr grosser Heftigkeit gesteigert wurde, ohne dass in Folge des beständigen Durchleitens von Luft jedoch ein Stossen auftrat. T_1 und T_3 erhielten sich weiter absolut constant auf 72^0, T_3 stieg auf 70^0 C.

Da eine weitere Erhöhung der Heftigkeit des Siedens für den Apparat selbst hätte gefährlich werden können, so wurde die Wärmezufuhr nicht mehr gesteigert und es blieben nunmehr alle 3 Thermometer constant. Ich fand:

Zeit	T_1	T_2	T_3	Druck
8^h	72^0	72^0	70^0	21.5 mm

Aus meinen früheren Angaben berechnet sich für diesen Druck die Temperatur auf 73.8^0 C., aus denjenigen des Hrn. Prof. Landolt auf 55.8^0 C.

Da bei diesem Versuch die Kugel des Thermometers T_3 etwa 70 mm vom unteren Ende des Kühlers sich entfernt befand, die Dämpfe also, um bis an das Thermometer zu gelangen, einen 70 mm langen Wassermantel von der Temperatur $\pm 10^0$ zu passiren hatten, da weiter trotz der sehr bedeutenden Steigerung der Wärmezufuhr T_1 und T_2 sich absolut constant verhielten, kann doch wohl von einer »mechanischen Ueberheizung«, wie sie von den HHrn. Ramsay und Young angenommen wurde, und festgehalten wird, nicht wohl die Rede sein.

Unter den verschiedensten Bedingungen, ob in der Flüssigkeit selbst dicht über oder weiter entfernt von ihrem Spiegel, ja innerhalb des Kühlers selbst gemessen, finden sich immer die gleichen Kochpunkte, ein deutlicher Beweis doch wohl, dass wir es thatsächlich mit Fixpunkten zu thun haben. Unter allen Bedingungen zeigt sich die Ueberhitzung des Dampfes auf eine ganz bestimmte Temperatur, doch wohl ein Beweis für die, wenn ich mich so ausdrücken darf, innere Nothwendigkeit dieser Erscheinung.

Alle von mir angestellten Versuche, nicht nur die wenigen hier mitgetheilten, bestätigen ausnahmslos meine früheren Angaben, und liefern in wünschenswerthester Deutlichkeit weitere Belege für die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt.

Basel, den 6. April 1886.

204. Paul Jannasch und Victor Meyer: Ueber organische Elementaranalyse.

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. April von Hrn. V. Meyer.)

Durch Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in einer Atmosphäre von reinem, im Versuchsrohr selbst entwickelten Sauerstoff, — welcher die Luft aus dem Apparat zunächst vollständig verdrängt — und Absorption des Sauerstoffs durch eine Lösung von Chromchlorür, lässt sich der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt organischer Körper in ein und derselben Substanzprobe bestimmen.[1]) Das

[1]) Ueber ältere, das gleiche Ziel anstrebende Verfahren vergl. man besonders: Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 269; Freriehs, Ber. 10, 26; Hempel, Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 409; Beilstein, Org. Chem. 2. Aufl., 1885, p. 10.

neue, von uns ausgearbeitete Verfahren, welches die Bestimmung der 3 genannten Elemente in einer Operation mit kaum mehr Schwierigkeit gestattet, als sie die bisherige Methode bietet, werden wir an anderem Orte ausführlich und mit allen Einzelheiten, deren Kenntniss zur praktischen Ausführung erforderlich ist, mittheilen, und bemerken heut nur noch, dass wir mit unserer Methode nichts weniger als die Verdrängung der jetzt üblichen bezwecken, vielmehr nur da Abhilfe schaffen wollen, wo Mangel an Substanz oder andere Ursachen die Ausführung von 2 gesonderten Verbrennungen behufs Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts einerseits und des Stickstoffs andererseits unmöglich machen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

205. Th. Wilm: Ueber Alkaliplatincyanüre.

(Eingegangen am 16. April.)

Bekanntlich haben Wöhler und Mucklé zuerst den ausserordentlich grossen Platingehalt in dem nach dem bekannten Verfahren aus sogenannten gefällten Platinrückständen dargestellten schwarzen, krystallinischen Ammoniumiridiumchlorid nachgewiesen. Von meinen Versuchen über Verarbeitung grösserer Mengen dieser Rückstände namentlich zur Gewinnung von Rhodium war mir eine beträchtliche Quantität eines solchen, früher allgemein für beinahe reinen Iridiumsalmiak gehaltenen, tief dunkelrothen oder violett schwarzen, grosskrystallinischen Niederschlages nachgeblieben, welchen ich bald als zum grössten Theil aus Platinsalmiak mit verhältnissmässig wenig Iridiumsalmiak bestehend erkannte. Auf diese, in solchem Maasse mir ganz unerwartete Thatsache bin ich auf eine ähnliche Weise wie früher die genannten Forscher gestossen, als ich behufs einer Trennung von Platin und Iridium jenes Salzgemenge mit Natronlauge kochte, in der Hoffnung, dadurch das Iridium ebenso wie in einer einfachen Erzlösung zu einem niedrigeren Chlorid zu reduciren, während das Platin zum grössten Theil unverändert bleibt. In der That geht auch eine ähnliche Reduction mit den Salmiakdoppelsalzen vor sich, und abgesehen von anderen hierbei auftretenden Producten, von denen ich eines sogleich näher beschreiben will, erhält man nach Filtriren der dunkelvioletten Lösung in Natronlauge, Wiederansäuern mit Salzsäure und Zusetzen von Sal-

miak eine ganz hellgelbe Fällung von sehr reinem Platinsalmiak, und zwar in solchen bedeutenden Mengen, dass man für Fälle im Grossen, wo man es öfters mit genau solchen dunkelrothen bis schwarzen Salzen zu thun hat, jenen Weg geradezu als Methode zur Trennung oder Scheidung wenigstens der Hauptmenge von Platin empfehlen kann, ohne erst, wie man es bisher meistens gethan, jenen dunkelgefärbten Niederschlag wiederum in Metalle zu verwandeln, mit denen dann abermals die langwierige Procedur der Auflösung u. s. w. vorzunehmen wäre.

Während des Kochens mit Natronlauge bildet sich ein amorpher, graugelblicher, oft bläulichgrauer Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen in noch feuchtem Zustande nur zu geringem Theile in Salzsäure löslich ist. In trockenem Zustande stellt er eine graugelbe, erdig bröckliche Masse dar, welche keinem der bekannten Oxyde oder einer anderen Verbindung der Platinmetalle gleicht, der aber beinahe alles Iridium neben Platin zu enthalten scheint, so dass vielleicht durch geeignete Modification der Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemenge von Platin und Iridiumsalmiak eine, wenn auch nur approximative Trennung dieser so schwer von einander zu scheidenden Metalle möglich wäre. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man statt Natronlauge reines Kalihydrat anwendet, und zwar erscheint er, wenn ein recht schwarzer Iridiumsalmiak angewandt war, mehr bläulich grau. Aber in keinem Falle ist es mir gelungen, auch nur annähernd die Zusammensetzung dieses Körpers nachzuweisen, da er die Eigenthümlichkeit besitzt, schon bei geringem Erwärmen explosionsähnlich zu verpuffen, wobei das reducirte Metall in ausserordentlich feiner Vertheilung wie feinster Kohlenstaub nach allen Seiten zerstäubt wird, was eine Analyse im geschlossenen Rohre oder im Tiegel selbst bei Anwendung eines langsamen Wasserstoffstromes bei grösster Vorsicht unmöglich macht. Legt man ein Stückchen des trockenen Niederschlages auf den Platinspatel und erhitzt behutsam und schwach, so beginnt unter schwachem Funkensprühen an einer Stelle eine Zersetzung, in Folge deren das Stückchen mit leichtem Geräusch weit wegspringt, noch lange, ehe es durch die ganze Masse zersetzt worden ist. Grössere Mengen im geschlossenen Tiegel vorsichtig erwärmt, geben ganz deutliche Detonationen und können unter Umständen Tiegel und Deckel zertrümmern, während das Zersetzungsproduct, ein sammetschwarzes, impalpables Metallpulver, weit umhergeschleudert wird. Bei vorsichtigem Erhitzen im geschlossenen Rohre in trocknem Wasserstoff treten ausser wenig Wasserdämpfen namentlich ammoniakalisch, später trimethylaminartig riechende Dämpfe auf, welche gegen Ende, die Wasserstoffflamme gelb färbend, einen unbeschreiblich widerlichen, metallischen Geruch verbreiten. Das zurückbleibende Metallpulver ist nur zum Theil in Königswasser löslich, enthält also viel Iridium.

Höchst wahrscheinlich ist dieser Körper eine complicirte Ammoniumverbindung verschiedener Platinmetalle.

Da mir in der Folge die eben beschriebene Methode der Trennung von Iridium von Platin aus jenem dunkelrothen Salzgemenge für meine Zwecke zu ungenügend erschien, habe ich eine Scheidung durch die Cyandoppelsalze von Kalium versucht und zu dem Behufe die ganze Lösung in Aetznatron, nachdem daraus jener graugelbe Niederschlag durch Filtriren entfernt war, mit gewöhnlichem Liebig'schen Cyankalium versetzt und damit längere Zeit digerirt. Ich bin auf diese Weise zur näheren Untersuchung über die Darstellung und gewisse Eigenschaften der interessanten Doppelcyanüre des Platins mit Kalium und eines Natriumkaliumplatincyanürs gekommen, deren Resultate mir hier in Kürze mitzutheilen gestattet sei, da sie vielleicht geeignet sind, frühere unvollkommene Beobachtungen zu ergänzen.

Was mein oben besprochenes Material von iridiumhaltigem, dunkelschwarzrothem Platinsalmiak anbetrifft, so muss ich gleich bemerken, dass, falls die Ausscheidung von Iridium nach dem Kochen mit Natronlauge keine vollständige gewesen sein sollte, ein Rückhalt von diesem Metall für die weitere Gewinnung von Kaliumplatincyanür von keiner Bedeutung zu sein scheint; möglicherweise war aber auch sämmtliches Iridium nach dem Behandeln mit Natronlauge in jenen, beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzenden Körper übergegangen, jedenfalls konnte ich in den Krystallisationen von den Doppelcyanüren kein Iridium nachweisen; und wenn demnoch ein Theil des Iridiums ebenfalls in ein Cyanürsalz verwandelt worden sein mag, so ist derselbe in Form eines leichter löslichen Salzes höchst wahrscheinlich in den Mutterlaugen geblieben.

Uebrigens habe ich das gewöhnlich unter dem Namen »Gmelin'sches Salz« bekannte, schön krystallisirende Kaliumplatincyanür ausserdem aus ganz reinen Platinpräparaten auf verschiedene Weise dargestellt, z. B. aus Platinsalmiak, aus Kaliumplatinchlorid, aus Platinchlorid und endlich aus Platinchlorür. Dabei habe ich ähnliche Beobachtungen gemacht, wie sie auch wahrscheinlich Quadrat, welcher zuerst über diese Verbindungen gearbeitet hat, zu der Vermuthung veranlassten, dass es verschiedene Reihen von Cyanüren geben möchte, eine Folgerung, welche er, wie ich aus der Abhandlung von Martius[1]) entnehme, da mir leider das Original nicht zugänglich war, aus der Thatsache zog, dass die Platincyanüre, je nach verschiedenen Methoden bereitet, sehr verschiedenes Aussehen zeigten. Bevor ich mich näher mit der Natur dieser Salze vertraut gemacht, war ich Anfangs eben-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 117, 376.

falls der Meinung, es in einigen Fällen mit verschiedenen, vielleicht isomeren Verbindungen zu thun zu haben, denn man erhält wirklich aus verschiedenen Präparaten und oft durch nur wenig modificirte Verfahren das Kaliumsalz von verschiedenartigem Aussehen, namentlich was die Färbung, Fluorescenz und Grösse der Krystalle anbelangt, so dass ein eingehenderes, vergleichendes Studium dieser Producte möglicherweise nicht ganz undankbar erscheinen möchte. Wir besitzen wohl von Martius (loc. cit.) eine Untersuchung verschiedener Doppelcyanüre der Platinmetalle, und führt derselbe Forscher u. A. auch die bemerkenswerthe Fähigkeit des Zusammenkrystallisirens von Kalium- und Natriumplatincyanür an, welche jedes für sich als farblose Salze zusammen ein schön gelbgefärbtes Doppelsalz bilden sollen; der einzige analytische Beleg jedoch für die Existenz eines solchen Kaliumnatriumdoppelcyanürs ist eine von Martius angeführte Krystallwasserbestimmung. Ich habe mich in der Folge von der vollkommenen Richtigkeit der Martius'schen Beobachtung überzeugt, indem ich dabei auf Schritt und Tritt constatiren konnte, wie auch bei diesen schön krystallisirenden und demnach leicht rein zu gewinnenden Salzen oft ganz kleine Mengen, in diesem Falle von Natriumsalzen, ganz ausserordentlich verändernd auf das äussere Ansehen und namentlich die Färbung der Substanz einwirken, so dass man in manchen Fällen eine ganz andere Verbindung vor sich zu haben glaubt. Gerade in Bezug jenes oft erwähnten, dunkelviolettrothen, iridiumhaltigen Platinsalmiaks nach dem Kochen desselben mit Natronlauge und nachherigem Behandeln mit Cyankalium seien hier einige Beobachtungen mitgetheilt, da sie das eigenthümliche Verhältniss des Kaliumplatincyanürs zu dessen Doppelsalz mit Natriumplatincyanür, sowie die das Aussehen des ersteren Salzes bewirkenden Veränderungen bei Gegenwart von Natriumsalzen betreffen.

Aus der, wie vorher gezeigt, mit Natronlauge behandelten, vom graugelben Niederschlage abfiltrirten Lösung des dunkelrothen, iridiumhaltigen Platinsalmiaks wurde nach längerer Digestion mit gewöhnlichem Cyankalium eine intensiv gelb gefärbte, reichliche, aus langen Nadeln bestehende Krystallisation gewonnen. Schon unter dem Mikroskop lässt sich sehr deutlich die Ausscheidung verschiedener Krystalle unterscheiden; es schiessen zumeist erst wasserhelle, nicht fluorescirende, lange Säulen an, denen sich bald stark glänzende, dichroïstische, gelbe, je nach dem Auffallen des Lichtes zeisigelbe und grüngelbe Nadeln beimengen, welche im dunklen Felde einen schönen, stahlblauen Schimmer zeigen. Dasselbe lässt sich oft viel auffallender in der ganzen Portion verfolgen. Krystallisirt man nämlich jene ersten gelben Krystalle um, namentlich unter Zusatz einer geringen Menge Cyankalium, so erhält man Anfangs nur farblose, klare oder höchstens schwach meergrün gefärbte, lange Nadeln; an diesen kann man häufig einen

plötzlichen Umschlag in das gelbe Salz beobachten; oft erscheint ein ganz nebensächlicher Grund, wie z. B. das Aufspritzen eines Tropfen Wassers auf die Krystallmasse oder die Berührung desselben an einer Stelle mit dem Glasstabe u. s. w. genügend, um fast momentan die intensiv gelbe Färbung durch die ganze, ursprünglich beinahe farblose Krystallisation zu verbreiten. Durch fortgesetzte, fractionirte Krystallisation gelingt es schliesslich, mit oder ohne Cyankaliumzusatz eine schwach grünlichweiss gefärbte Partie von einer intensiv gelben zu trennen, welche ihrerseits bei weiterem Umkrystallisiren immer dunkelgelbere bis tief orangegelbrothe Fractionen liefert. Nach vielen vergleichenden Versuchen mit Salz aus ganz reinen Platinpräparaten, wie Platinchlorür, Kaliumplatinchlorid, welche mit chemisch reinem Cyankalium behandelt waren, gelang die Erklärung dieses Phänomens. Jene beständige, scheinbare Umwandlung erst weisser in gelbe Krystalle und die Gewinnung von ganz intensiv orangegelben Salzen aus letzteren durch Umkrystallisiren ist lediglich die Folge der Bildung einer Reihe von Doppelsalzen von Kalium- und Natriumplatincyanür in verschiedenen Gewichtsverhältnissen; die Beobachtung von Martius (loc. cit.) ist demnach ganz richtig, namentlich, dass das Maximum der Farbenpracht immer dann erreicht wird, wenn gleiche Moleküle beider Salze vereinigt sind. Je mehr sich vom Kaliumsalz, welches etwas schwerer löslich ist als das Doppelsalz, in den ersten Antheilen ausgeschieden hat, um so heller gelb sind diese Krystalle gefärbt; je stärker weiter das Verhältniss von Natriumsalz zum Kaliumsalz wird, desto deutlicher gelb bis zeisiggrüngelb und mit prächtigem, dem Uranglas eigenthümlichem, fluorescirendem, ins Bläuliche übergehendem Schimmer versehen werden die Krystalle, und schliesslich scheiden sich nur tief orangegelbe bis röthlichgelbe, lange Nadeln vom eigentlichen normalen Doppelsalz aus. Dabei sind die Lösungen aller Salze fast absolut farblos.

Diese intensive Färbung des Natriumkaliumdoppelsalzes lässt sich als ziemlich empfindliche Reaction auf Natriumsalze überhaupt anwenden; denn das einfache Kaliumplatincyanür ist ein farbloses Salz und hat im reinen Zustande nur den eigenthümlichen, bläulich violetten, fluoreseirenden Schimmer; setzt man auf einem Objectivgläschen zu einem Tropfen seiner concentrirten Lösung eine ganz geringe Menge eines Natriumsalzes, z. B. von Sodalösung, und lässt allmählich unter dem Mikroskop krystallisiren, so unterscheidet man vortrefflich die Bildung zweier ganz verschieden gefärbter Salze. Anfangs krystallisiren nur farblose, bläulich fluoreseirende Nadeln das Kaliumsalzes; bald schieben sich zwischen jene zeisiggrüne oder gelbe Nadeln vom Natriumkaliumdoppelsalz hinein, und war die Menge des zugesetzten Natriumsalzes etwas bedeutender, so erscheint oft im weissen, krystallinischen Rande ein gelbgrüner Fleck, von dem aus bald die ganze

Salzmasse so gefärbt erscheint, dass man eine homogene, grüngelbe, wie Uranglas fluorescirende Krystallisation vor sich zu haben glaubt. Am besten und auffallendsten gelingt die Reaction mit einem winzigen Körnchen von Aetznatron; dieses umgiebt sich im Tropfen des Kaliumsalzes fast momentan mit einer intensiv gelben Krystallkruste von Natriumkaliumsalz, eine sehr empfindliche, schöne Farbenreaction.

Wie schon gesagt, habe ich das normale, gewöhnliche Gmelinsalz auf dieselbe Weise aus reinem Platinsalmiak, Chlorplatinkalium, Platinchlorid und Platinchlorür durch Kochen mit oder ohne chemisch reines Aetzkali und mit Cyankalium dargestellt; von allen diesen Methoden scheint mir die beste im Eintragen von Platinchlorür in kleinen Antheilen in eine kochende, concentrirte Lösung von Cyankalium zu bestehen. Letzteres war chemisch reines Salz. Es scheint aber, dass nur auf diesem Wege das Kaliumsalz in jenen charakteristischen, bläulich fluorescirenden, platten Nadeln und mehr dichten Krystallmassen gewonnen werden kann, während dieselbe Verbindung aus den drei zuerst genannten Platinpräparaten mit Aetzkali und Cyankalium erhalten, immer ein anderes Aussehen hatte und meist sehr lange, einzeln ausgebildete, wasserklare Nadeln mit deutlichem Stich ins grünlich gelbe oder meergrünliche vorstellt, denen namentlich jene starke, violettblaue Fluorescenz oft ganz fehlt, statt dessen sich aber im dunklen Felde unter dem Mikroskop eher eine farbige Fluorescenz zeigt, vielleicht auch in Folge einer kaum wägbaren Beimengung von Natrium- oder Ammoniumsalzen resp. einer Bildung von Doppelsalzen. Namentlich scheinen die Salze gleich nach erfolgter Darstellung oft ganz anders, wie man vom Kaliumsalz erwartet, so dass ich oft geneigt war, anzunehmen, es bilde sich zu Anfang vielleicht ein anderes Salz, aus welchem nach längerem Stehen der frisch dargestellten Lösung erst die langen, charakteristischen Nadeln des Kaliumsalzes hervorgehen. Denn wenn man Platinchlorid oder Chlorplatinkalium mit reinem Cyankalium behandelt, also in Abwesenheit jeglicher Beimengung von Natrium- oder Ammonsalzen, so erhält man nach vollendeter Reaction niemals gleich bläulich fluorescirende Krystalle vom Kaliumsalz, sondern neben Chlorkalium verästelte, gebogene, gras- und dendritenartige, farblose, dünne Krystalle ohne jede Spur von Fluorescenz; erst später und, wie es scheint, in grösserer Menge nach längerem Stehen der Lösung, bilden sich schwach fluorescirende und gelblich oder grünlich gefärbte, lange Nadeln des Gmelin'schen Salzes aus. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse lag mir indess zu weit vom eigentlichen Zweck meiner Arbeit, auch habe ich das Kaliumsalz nicht aus jeder Darstellung in vollkommen reinem Zustande gewonnen, sondern die Existenz desselben nach den bestbeglaubigten Arbeiten Anderer angenommen; es ist sehr möglich, dass in dem frisch dargestellten Pro-

duct noch andere Doppelsalze von Kaliumplatincyanür mit Cyankalium oder Chlorkalium enthalten sind, welche sich später dissociiren. Jedenfalls bin ich im Verlauf der Untersuchung über die Bildung der Additionsproducte, von denen ich weiter unten berichten werde, der Haloïde zum Gmelinsalz, namentlich dessen Verbindung mit Salzsäure, noch mehr in der Ansicht befestigt worden, dass es nicht ganz gleich sei, in welcher Form und von welcher Darstellungsmethode herrührend man das Kaliumsalz anwende, dass man z. B. aus frisch bereiteten, noch cyankaliumhaltigen Lösungen von Gmelinsalz nebst den anderen Beimengungen einmal mit Salzsäure mehr und leichter von dem Additionsproduct gewinnt, als ein anderes Mal aus reinem, früher dargestelltem Kaliumplatincyanür.

Endlich ist noch eine Form des Gmelin'schen Salzes zu nennen, in welcher ich dasselbe sehr häufig zu den später zu beschreibenden Versuchen angewandt habe; solche Mutterlaugen nämlich, aus denen sich wegen der grossen Anhäufung von anderen Beimengungen, wie Chlorkalium, Cyankalium und anderer Kaliumsalze, das Gmelin'sche Salz schwieriger durch Krystallisation zu trennen ist, fällt man am besten nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure durch schwefelsaures Kupfer. Man erhält das schwer lösliche Kupferplatincyanür als amorphen, grünen bis bläulich grünen Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt und schwierig filtriren lässt; man wäscht ihn zweckmässig durch Decantation mit kaltem Wasser aus, wobei übrigens namhafte Mengen vom Niederschlage gelöst werden, lässt auf dem Filter möglichst abtropfen und zersetzt den feuchten Niederschlag durch Kochen mit reinem Aetzkali. Die auf solche Weise erhaltenen Krystalle haben wiederum nicht die charakteristische, bläuliche Fluorescenz, wie das Präparat aus Platinchlorür und Cyankalium, welches mehr halbopake, krystallinische Massen und nicht so lange, einzeln ausgebildete Nadeln vorstellt, wie jenes, das immer in sehr langen, durchsichtigen, fast farblosen, oft meergrünen, strahlig vereinigten Nadeln resultirt.

Was die Eigenschaften des Kaliumplatincyanürs und seiner Doppelsalze angeht, die im Uebrigen gut untersucht sind, erlaube ich mir zur Ergänzung wenige Beobachtungen anzuführen. Dank der bekannten Beständigkeit der Doppelcyanüre gelingt es nicht, die Lösung des weissen oder gelben Kaliumsalzes durch den Strom eines kräftigen Bunsen'schen Elementes auch nur spurenweise zu zersetzen.

Von anderen Eigenschaften muss noch das gänzlich verschiedene Verhalten des einfachen Kaliumplatincyanürs und des orangegelben Kaliumnatriumdoppelsalzes beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur angeführt werden. Das Kaliumsalz irgend welcher Herkunft verwittert an der Luft sehr leicht und schnell unter Verlust eines Theiles Krystallwasser; die Krystalle werden opak, undurch-

sichtig und verlieren schon unter 120° C. alles Krystallwasser, indem sie dabei weisslich gelb, beim Erkalten aber hellgelb werden. Das Präparat aus Platinchlorür und Cyankalium ist in wasserfreiem Zustande schwach rosagelb gefärbt. Im Sonnenlicht wird die Färbung des wasserfreien Salzes nicht geändert.

Dagegen verwittert das orangegelbe Doppelsalz von Kalium- und Natriumplatincyanür selbst bei anhaltendem Liegen an der Luft gar nicht; gegen 120° C. verliert es ebenfalls sämmtliches Krystallwasser und ist dann weisslich gelb bis mattgelb gefärbt. In diesem Zustande dem Sonnenlicht ausgesetzt, verändert es sich auffallend in der Färbung; es wird durch alle Nuancen strohgelb, gelbbraun bis röthlich braun und rein braun gefärbt, nimmt durch Wasseraufnahme beträchtlich an Gewicht zu, geht aber wieder, auf 120° erhitzt, in das ursprüngliche, hellgelbliche Salz über.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche, hygroskopische Eigenschaft beider Salze im wasserfreien Zustande. Selbst unter dem Exsiccator über Chlorcalcium nimmt das trockene Salz Wasser auf; an der Luft geschieht dies so schnell, dass das Abwägen behufs Wasserbestimmung sehr rasch und möglichst im verschlossenen Gefäss geschehen muss. Lässt man das ausgetrocknete Salz (Gmelin'sches oder Kaliumnatriumdoppelsalz) einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur über Wasser lose mit einem Becherglas bedeckt stehen, so hat das Gewicht desselben beinahe bis zum theoretischen für den Wassergehalt beider Salze berechneten Werth zugenommen; die vollkommene Wiederwässerung, bis zur genau der Theorie entsprechenden Menge, erfolgt aber unfehlbar nach längerem Stehen über Wasser, d. h. etwa in 12 Stunden. Die Krystallwasserbestimmung lässt sich sogar auf diesem Wege der Wiederwässerung der vorher wasserfrei gewogenen Substanz am einfachsten und genauesten bewerkstelligen, da die grossen Krystalle schwer von anhängender Feuchtigkeit oder von lamellarer Flüssigkeit zu befreien sind, und ferner bei dem einfachen Kaliumsalz der Beginn der Verwitterung gar nicht zu vermeiden ist. Ich habe auch die Krystallwasserbestimmungen mit dem Kaliumsalze auf diesem Wege ausgeführt und ein befriedigendes Resultat bekommen. Zugleich gebe ich die Zahlen einer etwas vollständigeren Analyse des orangegelben Doppelsalzes, welche der Zusammensetzung von der Formel $2KCy.PtCy_2 + 2NaCy.PtCy_2 + 6H_2O$ entsprechen, obgleich ich bemerke, dass die Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung desselben von der des Kaliumsalzes keine sehr bedeutenden sind, und noch weniger von der anderer Doppelsalze, welche z. B. nicht nach gleichen Molekülen zusammengesetzt sind. Die besondere Bestimmung von Kalium neben Natrium habe ich geglaubt, unterlassen zu dürfen, da ausser der Autorität des Entdeckers des Doppelsalzes auch alle physikalischen Eigenschaften, sowie die Farben-

übergänge bei der Bildung desselben bei Gegenwart von Natriumverbindungen Beweise für die wirkliche Existenz eines Doppelsalzes nach gleichen Molekülen bilden.

1) 1.0046 g wasserfreie, orangefarbene, ungereinigte Krystalle gaben: 0.5308 g Platin und 0.4518 g schwefelsaure Salze.

	Die Formel $2KCy . PtCy_2 + 2NaCy . PtCy_2$ verlangt	Gefunden
Pt	54.00	52.83 pCt.
$K_2SO_4 + Na_2SO$	43.78	44.97 »

2) 0.4063 g desselben Salzes, umkrystallisirt, verloren bei 120° C. 0.0542 g Wasser und gaben 0.1891 g Platin und 0.1564 g schwefelsaure Salze.

	Die Formel $2KCy . PtCy_2 + 2NaCy PtCy_2 + 6H_2O$ verlangt	Gefunden
Pt	46.90	46.54 pCt.
$K_2SO_4 + Na_2SO_4$	38.06	38.49 »
H_2O	13.00	13.34 »

Das wasserfreie Gmelin'sche Salz verlangt: 51.69 pCt. Pt und 46.17 pCt. K_2SO_4.

Schliesslich erwähne ich noch, dass man durch Erwärmen einer Lösung des gelben Doppelsalzes mit genügend reinem Cyankalium wieder ganz farblose oder kaum merklich grünlich gelbe, wasserklare Nadeln vom einfachen Kaliumsalz erhält, also eine vollständige Vertretung von Natrium durch Kalium stattfindet. Diese Krystalle verwittern ausserordentlich leicht und verhalten sich überhaupt genau wie die beschriebenen Formen vom Gmelin'schen Salz, so dass ich ausser einer Krystallwasserbestimmung durch Wiederwässern einer gewogenen Menge wasserfreien Salzes über Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständigere Analyse für unnöthig hielt. 4.7343 g wasserfreies Salz nahmen 0.7135 g Wasser auf, damit 5.4478 g klare, mit hellgrünlichem Stich versehene, wasserhaltige Krystalle bildend. Dies entspricht einer Menge von 13.09 pCt. Wasser, während die Formel des Gmelin'schen Salzes $2KCy . PtCy_2 + 3H_2O$ 12.52 pCt. fordert.

St. Petersburg, Laboratorium der Kaiserl. Ingenieur-Akademie.

206. Th. Wilm: Ueber Haloïdadditionsproducte von Kaliumplatincyanür.

(Eingegangen am 16. April.)

Ueber die Verbindungen, welche Knop [1]) unter dem Namen Sesquicyanüre des Platins beschrieben hat, und über welche auch andere Chemiker, zum Theil mit Annahme derselben von Knop für die neuen Körper gegebenen Formeln, z. B. $2KCyPtCy_3 + 5H_2O$, vielfach gearbeitet haben [2]), scheint bis heute die Frage unentschieden, welcher Classe von Körpern man sie eigentlich zuschreiben soll. — Die meisten Lehrbücher haben die Ansicht von Knop u. A. bis jetzt beibehalten, indem sie die Producte der Einwirkung von Haloïden auf Kaliumplatincyanür, wie Knop zuerst gefunden, ebenfalls als Sesquicyanüre oder als Cyanide abhandeln, während schon seit 1860 der Engländer Hadow [3]) nachgewiesen hatte, dass die sogenannten Platincyanidsalze ein Haloïd, Chlor oder Brom, enthalten, und dass sie aufzufassen seien als eine Doppelverbindung von dem von ihm »Perchlorid« genannten Additionsproduct von 2 Atomen Chlor (oder Brom) an ein Molekül Gmelin'sches Salz, nämlich von $2KCy . PtCy_2 . Cl_2$ mit weiteren 5 Molekülen Kaliumplatincyanür. — Darnach wäre die Formel nach Hadow:

$$5(2KCy . PtCy_2) . 2KCy . PtCy_2 . Cl_2,$$

und geschähe die Bildung der früher irrthümlich für Cyanide angesehenen Salze nach der Gleichung:

$$6(2KCy . PtCy_2) + Cl_2 = 5(2KCy . PtCy_2) . 2KCy . PtCy_2 . Cl_2.$$

Hadow hat weiter gezeigt, dass die sogenannten Cyanidsalze durch Behandeln mit Alkalien leicht wieder in Cyanürverbindungen übergehen und zwar durch einfachen Verlust von Haloïd, dass aber bei dieser Reaction kein Cyan abgespalten werde, da sonst in der Flüssigkeit nachher Cyankalium oder cyansaures Kalium nachzuweisen sein müsse, was aber nicht der Fall ist.

Leider ist mir die Originalabhandlung Hadow's nicht zugänglich gewesen und entnehme ich die Resultate seiner Arbeit nur dem Referat der Jahresberichte vom Jahre 1860, 227. — Nach diesem Bericht scheint die directe Darstellung sowie die unmittelbare Analyse der von Hadow zuerst Platinidcyanüre genannten Salze von dem Autor nicht ausgeführt und das von ihm dann Chloroplatinocyankalium be-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 43, 112.

[2]) Woselsky, Jahresbericht 1856, 440, nennt die neuen Verbindungen »Cyanide.«

[3]) Hadow, Jahresbericht 1860, 227.

nannte kupferrothe Salz wahrscheinlich nur aus gewöhnlichem Gmelin'schem Salz (oder wie Hadow es nennt Platinocyankalium) durch Vermischen seiner concentrirten Lösung mit einer solchen von Perchloroplatinocyankalium gewonnen worden zu sein. Letzteres ist das farblose Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Gmelin'sches Salz, und auf Grund dieser Beobachtung der Bildungsweise hat Hadow das Salz als eine Doppelverbindung beider Körper angesprochen, was folgende Formel symbolisch ausdrücken soll:

$$5(2KCy \,.\, PtCy_2) \,.\, 2KCy \,.\, PtCy_2 \,.\, Cl_2.$$

Die Zusammensetzung des Salzes auf directem, analytischen Wege zu bestimmen, namentlich was die Chlorbestimmung anbelangt, scheint Hadow nicht geglückt zu sein; die directe Bestimmung des Chlors ergab unzuverlässige Resultate, wie es im Jahresbericht für 1860 heisst. Auf indirectem Wege bestimmte Hadow die Menge Chlor durch Titriren mit übermangansaurem Kalium in salzsaurer Lösung, welche nöthig ist, um einerseits eine gewogene Menge gewöhnlichen Kaliumplatincyanürs oder Gmelin'schen Salzes, andererseits eine solche vom neuen Salze, dem Chloroplatinocyankalium Hadow's, in das letzte Product der Einwirkung von Chlor, nämlich in das Perchloroplatinocyankalium, $2KCy \,.\, PtCy_2 \,.\, Cl_2$, umzuwandeln. Er fand dabei, dass das Platinocyankalium auf 6 Atome Platin 6 Atome Chlor aufnehme, während das Chloroplatinocyankalium unter denselben Umständen auf 6 Atome Platin nur 5 Atome Chlor brauche. Auf Grund dieser Bestimmungen allein scheint Hadow die Formel

$$5(2KCy \,.\, PtCy_2)2KCy \,.\, PtCy_2 \,.\, Cl_2 + 10\tfrac{1}{2}H_2O \text{ oder } 9H_2O$$

abgeleitet zu haben.

Gelegentlich meiner Arbeiten mit Platinmetallen habe ich in letzter Zeit wiederholt mit den schön krystallisirenden Platincyandoppelsalzen, namentlich mit dem sogenannten Gmelin'schen Salz zu thun gehabt und u. A. die Beobachtung gemacht, dass unter gewissen Umständen, deren Feststellung mir aber vorläufig nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Salzsäure allein, bei gewöhnlicher Temperatur, auf Kaliumplatincyanür eine schön krystallisirende, dem Aeusseren nach von den Knop'schen Salzen nicht zu unterscheidende Verbindung entsteht. Zum Vergleich habe ich dann die Producte der Einwirkung von Chlor und Brom auf dasselbe Salz dargestellt und studirt, und erlaube mir die hierauf bezüglichen Beobachtungen mitzutheilen.

Sowohl Salzsäure allein als besonders Chlor und Brom — Jod scheint direct keine Verbindung einzugehen — vereinigen sich so leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumplatincyanür, dass die Darstellung der Additionsproducte eine der leichtesten Aufgaben ist. Nur in Betreff der Reingewinnung des Productes mit Salzsäure, der Trennung von Chlorkalium, mit welchem jenes beinahe gleiche Löslichkeit

zeigt, sowie von eigenthümlichen, bald in geringerem, bald in bedeutenderem Maasse auftretenden Zersetzungsproducten in Folge weiterer Einwirkung der Salzsäure, kann von einer Schwierigkeit die Rede sein, zumal wenn die Darstellung grösserer Mengen erwünscht ist. Es kommt dabei noch ein weiteres Moment hinzu, der Umstand nämlich, dass es nicht gleichgültig scheint, aus welchem Material respective von welcher Darstellungsart herrührend man das Kaliumplatincyanür verwendet; thatsächlich habe ich aus frisch dargestellten, noch Cyankalium enthaltenden Lösungen von Gmelinsalz auf leichtere Weise und mehr von der salzsauren Verbindung gewinnen können, als aus fertig gereinigtem, vor längerer Zeit dargestelltem Kaliumplatincyanür. — Es ist überhaupt schwer die Bedingungen zu treffen, unter denen die salzsaure Verbindung in grösserer Menge entsteht, und namentlich die weitere Zersetzung, wahrscheinlich zu Platincyanür, während des Eindampfens zu verhüten. — In dieser Beziehung lassen die erhaltenen Resultate viel zu wünschen übrig, wie denn auch die Erklärung der Bildung eines der Chlor- und Bromverbindung ganz analogen Additionsproductes von Salzsäure zum Kaliumplatincyanür vorläufig unstatthaft erscheint, so lange nicht eingehendere Studien über die Vorgänge bei der Bildung dieses Körpers klarere Einsicht in die Reaction gewähren. Ueber eine Menge darüber von mir angestellter Versuche und Beobachtungen, welche ich bezüglich der Bildung der Salzsäureverbindung aus verschiedenen Präparaten von Gmelinsalz gemacht, unterlasse ich es an dieser Stelle zu berichten, da es zu weit führen würde. Ich bemerke nur, dass auch dieser Umstand im Verein mit dem oft so verschiedenartigen Habitus des aus verschiedenen Platinpräparaten gewonnenen Kaliumplatincyanürs mich nicht selten in der Ansicht befestigte, es mögen wirklich verschiedene Salze letzterer Art existiren.

Zur Darstellung der salzsauren Verbindung verfährt man folgendermaassen. Eine aus irgend einem Platinpräparat (in den meisten Fällen habe ich Chlorplatinkalium, $2KCl.PtCl_4$ oder Platinchlorür genommen) mit einem Ueberschuss von chemisch reinem Cyankalium frisch bereitete Lösung von Gmelin'schem Salze wird in concentrirtem, kaum warmem Zustande mit reiner Salzsäure schwach angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Sehr bald bilden sich in der beinahe farblosen Lösung ausserordentlich feine, wie ein Spinnengewebe ineinander verfilzte Krystallnadeln von herrlichem rothem Kupferglanz. Bei längerem Stehen nimmt ihre Menge noch zu, und bald vermengen sich mit denselben auch Krystalle von Chlorkalium und andere gelb und verschiedenartig gefärbte Körper, die wahrscheinlich nur aus gelb gefärbtem Gmelinsalz bestehen. Man saugt am besten die feinen kupferglänzenden Nadeln ab, reinigt sie durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus wenig kaltem Wasser und wäscht sie endlich mit

Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, aus. Doch ist die Menge der so gewonnenen neuen Verbindung immer eine verhältnissmässig geringe, aus Gründen, die mir vorläufig unbekannt sind. Ebenso ist die Reindarstellung nicht so einfach, und oft erschwert eine Beimengung eines gelblich weissen, amorphen Niederschlages dieselbe noch mehr. Dieser amorphe Niederschlag bildet sich oft in grösserer Menge; wahrscheinlich stellt er ein Hydrat von Platincyanür dar und ist in diesem Zustande, wie es scheint, noch nicht untersucht und analysirt worden; in allen Lehrbüchern findet man hauptsächlich nur von einem auf trockenem Wege erhaltenen Platincyanür Angaben, über das schleimig amorphe aber wird nur gesagt, dass es meist Alkali zurückhält, sonst aber werden keine weiteren Eigenschaften desselben erwähnt. Beim Abdampfen der Mutterlaugen von der salzsauren Verbindung bildet sich mehr von diesem Körper; gleichzeitig gelingt es unter gewissen Umständen noch weitere Mengen der kupferglänzenden Krystalle zu gewinnen, deren Reindarstellung aber dann um so schwieriger wird, als sich mehr von jenen Zersetzungsproducten beimengen. Auch bei der Bildung des Chlor- und Bromproductes entsteht jener amorphe Niederschlag oftmals; er besitzt die Eigenthümlichkeit, stets durchs Filter zu gehen, sowie das Auswaschen mit Wasser beginnt; unter dem Mikroskop betrachtet, bildet er amorphe, gelblichweisse, im dunklen Felde bläulich fluorescirende Flocken, welche häufig wie spinnengewebartige Kryställchen erscheinen. Eine grössere Menge Wasser löst ihn ganz auf, doch kann aus der Lösung durch Concentriren nichts Krystallinisches erhalten werden, nach dem Abdampfen zur Trockne hinterbleibt ein amorpher, zäher, verschieden gefärbter Rückstand. Wegen dieser unangenehmen, die Darstellung erschwerenden Verhältnisse, habe ich es vorläufig unterlassen, eine Analyse des Körpers auszuführen.

Unter dem Mikroskop lässt sich die allmähliche Entstehung der schönen, kupferrothglänzenden Kryställchen sehr gut verfolgen, gleichgültig, ob man frisch dargestelltes Gmelinsalz oder solches von früheren Darstellungen, also reines nimmt. Nur bildet sich aus letzterem viel schwerer und wie es scheint weniger davon. Ich brauche kaum zu bemerken, dass zu allen Versuchen selbstverständlich nur reine Salzsäure angewandt wurde, welche mit reinem Jodkalium und Stärkekleister keine Spur von Blaufärbung gab.

Ueber das Aussehen und die Eigenschaften der salzsauren Verbindung werde ich nach der Beschreibung der nun folgenden Producte der Einwirkung von Chlor und Brom auf Kaliumplatincyanür berichten, weil alle diese Körper ein so ausserordentlich gleiches Aussehen und fast identische Eigenschaften besitzen, dass die Schilderung derselben für alle auf ein Mal gilt. Die Gewinnung der Additionsproducte von Chlor und Brom zum Gmelin'schen Salze ist so einfach und stellt daneben eine so hübsche, auffallende Erscheinung dar, dass sich die-

selbe wirklich als effectvoller Vorlesungsversuch empfiehlt. Denn erstens hat man es hier mit der Bildung eines, wie in Graham-Otto's Lehrbuch richtig gesagt ist, der schönsten Salze, welche die Chemie aufzuweisen hat, zu thun, und zweitens mit der seltenen Erscheinung, dass man auf die denkbar einfachste Weise, ohne alles Erwärmen und sonstige Operationen, aus einer farblosen Lösung durch einfaches Ueberblasen von Chlor oder Bromgas unter Umrühren sogleich ein in prachtvollem, metallisch rothem Kupferglanz erscheinendes, intensiv gefärbtes, krystallinisches Salz ausscheidet. Auf diese Weise erfolgt die Bildung beider Verbindungen, wenn man eine recht concentrirte Lösung von Gmelin'schem Salze anwendet.

Da, wie später gezeigt wird, jedes dieser Additionsproducte sein Haloïd oder die Salzsäure ausnehmend leicht bei Gegenwart von Alkali verliert und wieder in Kaliumplatincyanür übergeht, so muss man, im Falle man eine frisch dargestellte, noch Cyankalium oder kohlensaures Kali enthaltende Lösung hat, diese erst mit Salzsäure resp. mit Bromwasserstoffsäure ansäuern, bevor man Chlor oder Brom in irgend einer Weise darauf wirken lässt. Hat man verdünntere Lösungen und leitet Chlor durch, so muss man sich hüten, die Chlorirung — ebenso die Bromirung — nicht zu weit schreiten zu lassen, da sonst das Perchlorproduct entsteht, nämlich $2KCy.PtCy_2.Cl_2$ (oder Br_2), welches farblos ist. Man beobachtet zu dem Zwecke am besten den Vorgang, indem man von Zeit zu Zeit mit dem Chloriren oder Bromiren einhält und einen mässig concentrirten Tropfen unter dem Mikroskop krystallisiren lässt; so lange man nach Ausscheidung der schönen, kupferglänzenden Kryställchen noch diesen sich beimengende farblose, fluorescirende Nadeln vom Gmelin'schen Salze erkennt, ist die Einwirkung von Chlor oder Brom fortzusetzen. Doch kann die Darstellung dieser Salze in verschiedener Weise modificirt werden; man kann z. B. in einem Falle überchloriren resp. bromiren und dann zu einer solchen Lösung soviel von krystallisirtem Kaliumplatincyanür oder einer Lösung davon geben, dass nach einigem Umrühren wiederum nur die rothen, kupferglänzenden Krystalle entstehen, was oft von einem vollständigen Erstarren der Flüssigkeit zu einem rothen Krystallbrei begleitet ist; oder man lässt Chlor oder Brom auf eine alkalische Lösung, also von frisch dargestelltem Gmelinsalz einwirken und säuert später mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure an; in allen Fällen scheiden sich die schönen Krystalle leicht aus; durch Eindampfen (und eventuelles nochmaliges Behandeln mit Chlor oder Brom) der Mutterlaugen erhält man noch mehr von den betreffenden Verbindungen.

Die Chlor- und Bromverbindung habe ich anfangs immer so dargestellt, dass eine Lösung von Kaliumplatincyanür, entweder gleich nach dem Kochen des Platinpräparats mit Cyankalium, also in noch ungereinigtem Zustande, oder aber eines der nach verschiedenen Me-

thoden gewonnenen Producte (über welche ich in der vorhergehenden Mittheilung berichtete) mit Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert wurde, worauf dann erst in gewöhnlicher Temperatur entweder Chlor durchgeleitet oder über die in einer Schaale befindliche concentrirte Lösung Chlorgas aus starkem Chlorwasser resp. Bromdämpfe übergeblasen wurden. Die Absorption geschieht momentan. Wenn das meiste Salz in die kupferrothe Verbindung übergegangen ist, wird die Flüssigkeit gewöhnlich schwach gelblich, bei Brom stärker gelb. Durch Abdampfen entstehen oft die oben genannten Zersetzungsproducte. Das Chlorproduct ist etwas schwerer in Wasser löslich als die Bromverbindung. Je schneller man das ausgeschiedene Salz von der Mutterlauge absaugt, um so leichter gelingt die Reindarstellung; später stören die Beimengungen von Chlor- oder Bromkalium, sowie der schleimige, amorphe Körper. Aus solchen schwer zu verarbeitenden Mutterlaugen habe ich gewöhnlich das Platin in Form von schwerlöslichem Kupferplatincyanür durch Fällung mit schwefelsaurem Kupfer wieder gewonnen und aus jenem durch Kochen mit Kalihydrat abermals das Gmelin'sche Salz hergestellt.

Einen störenden Umstand während des Umkrystallisirens bildet die ausserordentlich starke Fähigkeit beider Salze zu effloresciren, und kann man dadurch häufig zu bedeutendem Substanzverlust kommen. Grosse Krystalle gelingt es schon zum Theil deswegen sehr schwer darzustellen; je reiner die Salze von Beimengungen sind, desto schwieriger und langsamer krystallisiren sie aus. Nur in einem Fall glückte es mir, die Bromverbindung aus einer schon mit vielen Zersetzungsproducten, namentlich dem amorphen Körper, verunreinigten Mutterlauge nach langem Stehenlassen in mehr als zolllangen, dicken, vierseitigen, schiefabgeschnittenen Säulen von herrlichem Kupferglanz zu erhalten. Die meisten Präparate meiner Salze stellen durchweg schönglänzende, feinere oder gröbere Nadeln dar, deren Grösse oft einen Centimeter erreicht.

Später habe ich beide Additionsproducte direct aus reinem, neutral reagirendem Kaliumplatincyanür, ohne Zusatz der Säuren, durch ähnliche Einwirkung von Chlor oder Brom bereitet; im Aussehen unterscheiden sich diese Producte absolut nicht von denen, welche bei Gegenwart von Chlorwasserstoff resp. Bromwasserstoff gewonnen waren; scheinbare Unterschiede im Habitus und der Farbe lassen sich wohl nur auf verschiedene Grösse der Krystalle, dichtere Ausscheidung u. s. w. zurückführen. Dennoch glaube ich eine geringe Verschiedenheit der Körper, wenigstens was die Bromverbindung anbelangt, annehmen zu müssen, da das Product mit Brom und Bromwasserstoff dargestellt, in wasserfreiem Zustande bei 120° C. dunkelgrünbraun, jenes aber, welches nur mit Brom allein, ohne Bromwasserstoff er-

halten wird, unter gleichen Verhältnissen hellgelblich ist. Die chemische Zusammensetzung ist in beiden Fällen dieselbe.

Was nun das äussere Ansehen und die Eigenschaften aller drei beschriebenen Additionsproducte betrifft, so kann ich der in den Lehrbüchern für das sogenannte Kaliumplatinsesquicyanür oder Knopsches Salz gegebenen Beschreibung kaum etwas hinzufügen. Alle drei Körper bilden feine, prismenförmige Nadeln mit ausgezeichnetem, kupferrothem Metallglanze, der namentlich unter dem Mikroskop im dunklen Felde besonders schön auftritt, und dank welchem man sehr leicht die kleinsten Spuren der Salze unter anderen farblosen oder gefärbten Krystallen erkennen kann. Je nach der Feinheit und der Lage zum ein- oder auffallenden Lichte zeigen sie mitunter ausser einem rothen einen gelbrothen bis messinggelben Schimmer. Die Krystalle sind durchscheinend und ihre eigentliche Farbe ein schwer zu beschreibendes grünliches Rothbraun; am allerfeinsten scheiden sich die Nadeln der salzsauren Verbindung aus; während ihrer Bildung zeigen sie, unter dem Mikroskop betrachtet, oft eigenthümlich haarfein geschwungene und mannichfach gebogene einzelne Fäden, die am ehesten feinen Härchen zu vergleichen sind; später, wenn sie dicker werden, kreuzen sich die meist einzeln und schön an beiden Enden ausgebildeten Nadeln zu hübschen Gruppen und Haufen. Den schönsten und reinsten Metallglanz scheinen mir die Krystalle der salzsauren Verbindung zu besitzen; dagegen gelingt es, die des Bromadditionsproducts in grösseren Individuen zu erhalten. Letzteres ist auch am dunkelsten gefärbt, jedoch bleibt die Unterscheidung, wenn die Krystalle aller drei Salze ziemlich gleiche Grösse haben, selbst für den Kenner unmöglich.

Alle drei Salze lösen sich in Wasser zu einer farblosen Lösung auf; die der Bromverbindung hat meist einen Stich in's Gelbe. Aus reiner, wässriger Lösung krystallisiren die Salze weit schwerer als aus solcher mit anderen Beimengungen, und dann in fest an der Schalenwand haftenden, krystallinischen Schichten, in der Mitte aber in fächerförmig gruppirten Nadeln: die Bromverbindung scheidet sich sich oft, ausser in einzelnen dicken Krystallen, in pfeil- oder fächerförmig sich ausbreitenden Nadeln aus, die in dünner Schicht deutlich grünlichbraun durchscheinen.

Ihr Krystallwasser verlieren alle drei Salze gegen 120° C.; dabei ändert sich meist die Farbe aus kupferroth in dunkel blaugrün, doch bleibt stets die Krystallgestalt dieselbe. Nur die Bromverbindung, welche ohne Zusatz von Bromwasserstoffsäure dargestellt ist, wird beim Trocknen auf 120° C. weisslich oder graugelb; jedoch habe ich dieselbe Erscheinung auch bei einigen Präparaten, welche mit Bromwasserstoff und Brom erhalten waren, beobachtet. An der Luft sind alle wasserhaltigen Verbindungen vollkommen beständig und verwittern nicht.

Wie beim Gmelin'schen Salz lässt sich auch an sämmtlichen Additionsproducten, wenn sie wasserfrei sind, ihr ausgezeichnetes Vermögen, wiederum Wasser aus der Umgebung aufzunehmen, constatiren. Es gelingt auch in diesen Fällen sehr gut, die Krystallwasserbestimmung auf umgekehrte Weise, d. h. durch Wiederwässerung der vorher wasserfrei gewogenen Verbindung auszuführen. Dabei bietet namentlich die hellgelbliche wasserfreie Bromverbindung, wenn man sie nach dem Wägen bei gewöhnlicher Temperatur über etwas Wasser mehrere Stunden unter einer Glocke bedeckt stehen lässt, die interessante Erscheinung, dass die opaken, gelblichweissen Krystalle sehr bald von den äussersten Enden aus und allmählich zur Mitte fortschreitend wieder die ursprüngliche kupferrothe Farbe annehmen. Ganz ebenso werden die wasserfreien, dunkel grünbraunen Verbindungen mit Salzsäure und Chlor, unter Aufnahme genau der theoretischen Menge Krystallwassers, wieder heller und metallisch kupferroth glänzend, wiewohl alle auf solche Art wieder gewässerten Präparate niemals den intensiven Glanz und genau die Färbung annehmen, welche den aus den Lösungen krystallisirten Salzen ursprünglich eigen ist.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der drei Salze ist die ausnehmende Leichtigkeit, mit der sie ihr Haloïd oder die Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur an Alkalien oder kohlensaure Alkalien abgeben, indem sie dabei alle rückwärts in Kaliumplatincyanür verwandelt werden. Auch wird Jod mit Leichtigkeit aus Jodkalium von ihnen freigemacht.

Ich komme hiermit auf die Analyse obiger Verbindungen zu sprechen; dieselbe hat mir bedeutend viel Zeit gekostet, da ich sämmtliche Bestandtheile möglichst direct bestimmen wollte, was gerade für die Bestimmung der Haloïde neben Cyan bekanntlich zu den wenigst leichten analytischen Arbeiten gehört. Zudem war ich anfangs im Zweifel, ob nicht möglicherweise ein Theil des Haloïdes enger gebunden sei, und habe darum verschiedene Methoden der Analyse eingeschlagen, wobei die Hauptschwierigkeit in der vollkommenen Zerstörung der so beständigen Cyangruppe ohne Verlust an Haloïd bestand. Nach wiederholten Versuchen in diesem Sinne hatte ich mich schliesslich überzeugt, dass in der That alles Haloïd ganz lose gebunden sei, und dass man die Bestimmung desselben in allen drei Fällen am einfachsten und genauesten durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium ausführt.

In Kurzem erlaube ich mir, die von mir befolgten analytischen Methoden zu beschreiben.

Die Krystallwasserbestimmung geschah wie gewöhnlich durch Trocknen bei 120° oder umgekehrt durch Wiederwässern einer vorher getrockneten und gewogenen Menge Substanz.

Die Metall- und Kaliumbestimmung wurde meistentheils mit ein und derselben Quantität Substanz ausgeführt, indem letztere in einem Porcellantiegel mit wenig chemisch reiner, concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit vorsichtig zur Trockne gedampft wurde. Der trockne Rückstand wird unter Zusatz von ein paar Körnchen kohlensauren Ammons geglüht, darauf das schwefelsaure Kalium mit Wasser extrahirt und das Platin gewogen. Das Kalium wurde als schwefelsaures Salz bestimmt.

Die Bestimmung des Cyans in Form von Kohlensäure habe ich auf zweierlei Weise ausgeführt; entweder durch Oxydation der gewogenen Substanz mit Chromsäure und reiner Schwefelsäure oder durch Verbrennen, wie ich gleich zeigen werde, mit Platinschwamm im Sauerstoffstrom. Die Oxydation mit Chromsäure geschieht genau nach dem Verfahren der Kohlenstoffbestimmung im Stahl oder Gusseisen (vergl. Fresenius quantitat. Anal. neueste Auflage). Für den Fall einer Verflüchtigung von Chlor- oder Bromwasserstoff liess ich das aus dem Kolben und durch den umgekehrten Kühler abgesaugte Gas erst zur Beobachtung des Ganges der Reaction durch ein kleines, mit einem Quecksilbertröpfchen versehenes U-förmiges Röhrchen und darauf durch ein solches grösseres mit Bimssteinstückchen gehen, welche mit Silberlösung getränkt waren. Dann wurde das Gas getrocknet und im Natronkalkrohr absorbirt. Es ist bemerkenswerth, dass die grösste Menge des Haloïds als Wasserstoffsäure auftritt und nur gegen Ende der Operation muss freies Chlor oder Brom kommen, weil der die grösste Zeit vollkommen blank und leichtbeweglich gebliebene Quecksilbertropfen erst gegen Ende stark anläuft und schliesslich teigförmig und formlos wird.

Bei der Oxydation der salzsauren Verbindung auf angegebene Weise schien kein Chlor aufgetreten und das Platin in Form von octaëdrisch krystallisirtem Chlorplatinkalium in der Chromsäuremischung geblieben zu sein.

Bei weitem die meisten Schwierigkeiten boten die Bestimmungen des Chlors und Broms. Versuche, die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure zu erwärmen und das entwickelte saure Gas zu absorbiren, scheiterten an dem Umstande, dass auch ein Theil Cyanwasserstoffsäure frei wird und sich bei der späteren Fällung des Haloïds mit Silberlösung Cyansilber dem Niederschlage beimengt. — Ein noch ungünstigeres Resultat ergaben alle Zersetzungen in hoher Temperatur mit Kalk oder Soda, nach Art der Chlorbestimmungen in organischen Verbindungen. Dank der ausgezeichneten Beständigkeit der Cyanüre wird selbst bei vollkommen freiem Luftzutritt lange nicht alles Cyan durch Glühen mit Aetzkalk oder Soda zerstört, so dass oft bei der nachherigen Lösung der geglühten Masse in reiner Salpetersäure beträchtliche Mengen von Blausäure am Geruch zu erkennen waren und

in Folge dessen die Resultate für den Haloïdgehalt um ganz unerwartet grosse Differenzen schwankten. Selbst ein Glühen mit Aetzkalk im Sauerstoffstrom ergab ein viel zu hohes Resultat; es hatte sich auch hierbei wahrscheinlich nicht alles Cyan in Kohlensäure umgewandelt.

Endlich versuchte ich auch die sonst für sehr schwer zersetzbare organische Verbindungen vortrefflich geeignete Carius'sche Methode des Erhitzens der Substanz im zugeschmolzenen Rohre mit salpetersaurem Silber und stärkster Salpetersäure von 1.50 specifischen Gewichts. Die Zersetzung war eine höchst unvollständige.

Als mir aber dann die verhältnissmässig besten Analysen die Gewissheit gaben, dass nach vollständigem Verbrennen des Cyans keinesfalls mehr Haloïd in der Substanz vorhanden sein könne, als es schon die procentischen Zahlen aller vorher bestimmten Bestandtheile, sowie die vorläufig erhaltenen Zahlenwerthe, welche durch Titriren festgestellt waren, für die wahrscheinlichste Formel erwarten liessen, bin ich in der Folge durch einfaches Titriren mit unterschwefligsaurem Natron zur schnellsten und genauesten Methode der Bestimmung der wichtigsten Bestandtheile, nämlich der Salzsäure, des Chlors und des Broms gekommen. Eine endgültige Bestätigung der Richtigkeit jener Methode ergab schliesslich eine noch directere Bestimmung beinahe aller Bestandtheile nach einem sehr einfachen Verfahren, welches ich mir zu dem Zwecke ausgesucht, um womöglich in einer Operation, mit ein und derselben Menge Substanz und unter Wiedergewinnung des kostbaren Metalls alle Bestandtheile zu bestimmen.

Eine grosse Schwierigkeit nämlich bildet die Eigenschaft dieser Salze, bei ihrer oft spinnengewebartig voluminösen Gruppirung und ihrem überaus leichten Anhaften an alle Gefässwände sich schwierig ohne Verlust mit einem anderen trockenen Körper, mit dem sie verbrannt werden sollen, mischen zu lassen. Da die Salze ausserdem leicht und beinahe unzersetzt schmelzen, so lag die Möglichkeit nahe, dass das Salz für sich unvollständig verbrennen könnte, falls die gebildete obere Schicht von kohlensaurem Kalium darunter liegende, noch unzersetzte Substanz vor der Verbrennung schützte. Zur Vergrösserung der Oberfläche musste demnach ein anderer Körper gewählt werden. Ich habe dazu reinen, vorher in Sauerstoff ausgeglühten Platinschwamm genommen, wodurch ich ausser einem höchst porösen, die Gase condensirenden Körper noch den Vortheil hatte, das zurückbleibende Metall aus der Substanz quantitativ wieder zu gewinnen. Eine gewogene Menge dieses Platinschwammes wurde in zwei Porcellannachen vertheilt; darauf wog ich die zu verbrennende Substanz ab, löste sie in möglichst wenig Wasser und tränkte mit der Lösung den Platinschwamm unter abwechselndem Trocknen desselben so lange, bis sämmtliche Substanz in Lösung vom Schwamm aufgesaugt war, sich

also in der denkbar feinstvertheilten Mischung befand. Nach vollkommenem Austrocknen des Platinschwammes wurden beide Porcellannachen in eine kurze Verbrennungsröhre geschoben, an deren eines Ende zuerst ein Chlorcalciumrohr und an dieses das gewogene Natronkalkrohr befestigt war. Durch das andere Ende des Rohres wurde ein langsamer Strom gereinigten, trockenen Sauerstoffgases geführt, in welchem die Verbrennung der Substanz im Platinschwamm geschah. Nach vollendeter Operation wägt man die Kohlensäure im Natronkalkrohr, laugt dann den Platinschwamm mit Wasser aus, trocknet ihn und wägt die zugekommene Menge Platin aus der Substanz. Im wässrigen Auszuge hat man alles Chlor oder Brom als Kaliumsalz, und alles andere Kalium in Form von Aetzkali. Man säuert mit reiner Schwefelsäure an (wobei keine Spur von Kohlensäurebläschen auftritt) und fällt mit Silberlösung. Aus dem Filtrat von Chlor- oder Bromsilber scheidet man das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt vom Schwefelsilber, und dampft das Filtrat im gewogenen Platinschälchen zur Trockne ein. Man hat somit alle vier Bestandtheile in einer Portion Substanz bestimmt; auch stimmten die mit der Chlorverbindung nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate ganz gut mit den früheren überein, die nach einer der angegebenen Methoden erhalten waren, allein für die Bromverbindung scheint dieses Verfahren weniger in dem vollen Maasse anwendbar zu sein, wenigstens nicht was den Brom- und Kaliumgehalt anbelangt; die Resultate dafür fielen zu niedrig aus, offenbar in Folge der theilweisen Flüchtigkeit des Bromkaliums in der hohen Temperatur des Verbrennungsofens. Metall und Kohlenstoffgehalt aber ergaben befriedigende Zahlen. Vielleicht liesse sich mit wenigen Umänderungen und Vorsichtsmaassregeln auch dieser Verlust an Bromkalium vermeiden, oder wenigstens als flüchtiges Product in Wasser auffangen. Weitere Versuche, welche ich mit ähnlichen Verbindungen anzustellen gedenke, werden die Brauchbarkeit dieser compendiöseren Methode auch in dieser Beziehung hoffentlich bestätigen.

Der Raumersparniss wegen gebe ich hier das Mittel aus zahlreichen Analysen. Es berechnet sich daraus eine Formel, welche bis auf den Krystallwassergehalt mit der von Hadow aufgestellten übereinstimmt. Es versteht sich von selbst, dass bei der geringen Differenz von einem Wasserstoffatom, welches die Salzsäureverbindung im Vergleich zur Chlorverbindung mehr enthält, der Unterschied bei dem hohen Molekulargewicht durch die Analyse nicht nachweisbar ist; die procentischen Gehalte der einzelnen Bestandtheile beider Verbindungen sind beinahe gleich.

Die einfachste Formel ist:

$$(2\,KCy\,.\,PtCy_2 + 3\,H_2O)_3\,R,$$

wo R entweder das an Kaliumplatincyanür hinzuaddirte Haloïd oder Salzsäure ist.

Das Mittel aus den Bestimmungen ist für die Salzsäureverbindung:

	Berechnet für die Formel $(2KCy . PtCy_2 + 3H_2O)_3 . HCl$	Gefunden
Pt	44.01	43.50 pCt.
HCl	2.67	2.71 »
K	17.76	17.89 »
CN	23.46	24.49 »
H_2O	12.18	11.75 »

Das Mittel aus den Analysen des Chloradditionsproductes ist:

	Berechnet für die Formel $(2KCy . PtCy_2 + 3H_2O)_3 Cl$	Gefunden
Pt	44.03	43.64 pCt.
Cl	2.67	2.49 »
K	17.70	17.69 »
CN	23.48	22.50 »
H_2O	12.19	12.01 »

Für das Bromadditionsproduct:

	Berechnet für die Formel $(2KCy . PtCy_2 + 3H_2O)_3 . Br$	Gefunden
Pt	42.60	42.84 pCt.
Br	5.82	5.70 »
K	17.13	17.15 »
CN	22.72	21.40 »
H_2O	11.79	12.30 »

Man sieht, dass die Zahlen für den procentischen Gehalt an Cyan am wenigsten mit den theoretisch dafür berechneten übereinstimmen; bei der Schwierigkeit, Cyan in Form von Kohlensäure neben Haloïden in diesen so beständigen Verbindungen genau zu bestimmen, konnte kaum ein besseres Resultat erwartet werden. Es scheint mir darum, dass diesem Umstand nicht allzu grosse Bedeutung beizumessen ist, dass aber gerade die gute Uebereinstimmung der Zahlen für den Gehalt an Salzsäure, Chlor und Brom mit den berechneten am ehesten für die Richtigkeit der oben angegebenen Zusammensetzung spricht, denn auf diesen Gehalt an Haloïd kam es gerade bei der endgültigen Feststellung der Natur dieser bis jetzt irrthümlich als »Cyanide« angenommenen Körper an. Die beschriebenen Salze sind also wirklich als wahre Additionsproducte von Salzsäure, Chlor oder Brom an Kaliumplatincyanür anzusehen, wofür namentlich die leichte Bildungs-

weise aus den Componenten, als auch der ebenso leichte Uebergang in das Gmelin'sche Salz durch einfachen Verlust von Chlor oder Brom spricht. Ob man, nach Hadow's Vorgang, diese Verbindungen als Doppelsalze des Perchlorproducts mit Kaliumplatincyanür annehmen soll, wie es die Formel

$$5\,(2\,KCy\,.\,PtCy_2)\,.\,2\,KCy\,.\,PtCy_2\,.\,Cl_2$$

ausdrückt, und wofür die leichte Ausscheidung kupferrothglänzender Krystalle beim Zusammenbringen genannter Körper spricht — dafür die Beweise zu erbringen, sowie über einige bezüglich der Bildung der Salzsäureverbindung offen stehende Fragen hoffe ich im Verlauf meiner Untersuchungen über diese und ähnliche Körper zu berichten.

St. Petersburg. Laboratorium der Kaiserl. Ingenieur-Akademie.

207. A. Ladenburg: Noch ein Wort zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 26. März.)

In meiner Theorie der aromatischen Verbindungen (Braunschweig 1876) habe ich den Nachweis geführt, dass nur eine Benzolformel, die sogenannte Prismenformel, den Isomerieverhältnissen dieses Kohlenwasserstoffs Rechnung zu tragen im Stande ist. Obgleich seit jener Zeit eine grosse Zahl von Untersuchungen über das Benzol und seine Abkömmlinge erschienen sind, von denen einige auch die Constitution des Benzols zum Gegenstand haben, so ist doch jener Nachweis nicht widerlegt worden.

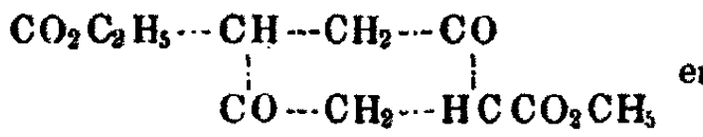
Seitdem sind übrigens auch andre Thatsachen bekannt geworden, welche der Prismenformel des Benzols einen unbestreitbaren Vorzug vor der sogenannten Sechseckformel gewähren, und unter diesen verdienen die thermischen Verhältnisse in erster Linie genannt zu werden. Thomsen, der dieselben so eingehend und so exact untersuchte, hat schon vor einigen Jahren darauf hingewiesen (diese Berichte XIII, 1808 u. XV, 328), dass die von ihm für die Verbrennungswärme des Benzols, sowie für die Differenzen zwischen dieser und der Verbrennungswärme des Dipropargyls erhaltenen Werthe nur durch die in

der Prismenformel zum Ausdruck gebrachten Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome erklärt werden können. Er hat dies jetzt in dem 4. Band seiner thermochemischen Untersuchungen weiter ausgeführt und begründet.

Andererseits habe ich aber auch bereits in der oben erwähnten Schrift auf die Schwächen der Prismenformel hingewiesen, die ich namentlich in der Schwierigkeit der Formulirung von Naphtalin, Phenantren etc. gefunden habe, welche bekanntlich verschwindet, sobald man von der Sechseckformel ausgeht. Auch muss ich Kekulé darin beistimmen, dass die Bildung der Dioxyweinsäure und der Trichlorphenomalsäure (Trichloracetacrylsäure) besser durch die von ihm aufgestellte als durch die von mir vertheidigte Formel verständlich werde.

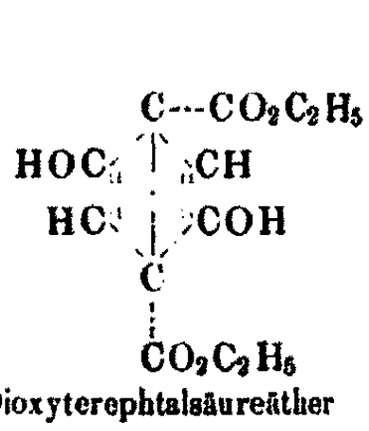
Dagegen glaube ich heute Thatsachen beibringen zu können, die, wie ich meine, der Sechseckformel Schwierigkeiten bereiten, während sie ein neues Argument für meine Auffassung des Benzols enthalten.

Ebert hat durch eine sehr hübsche Experimentaluntersuchung für die Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers die Formel

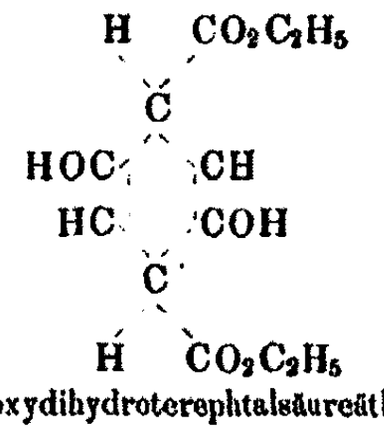


erwiesen (Ann. 229, 45). Davon ausgehend, erklärt Baeyer den Chinonhydrodicarbonsäureäther von Herrmann als Dioxyterephtalsäureäther und zeigt, wie durch glatte und einfache Reactionen aus dem letzteren Succinylobernsteinsäureäther und aus diesem Terephtalsäure dargestellt werden kann.

Er stellt dann für den Dioxyterephtalsäureäther und für ein vielleicht existirendes Zwischenproduct, den Dioxydihydroterephtalsäureäther, folgende Formeln auf[1]):



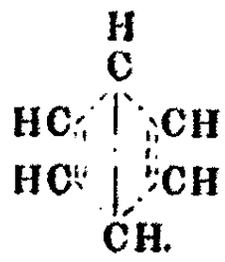
Dioxyterephtalsäureäther



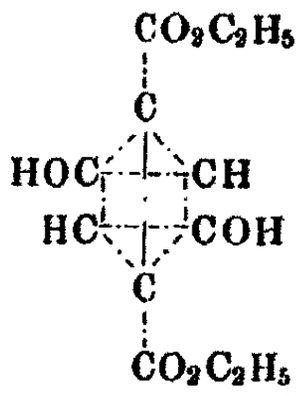
Dioxydihydroterephtalsäureäther.

Geht man noch einen Schritt weiter, was Baeyer allerdings unterlässt, so kommt man für das Benzol zu der unbrauchbaren Formel:

[1]) Diese Berichte XIX, 433.



Meiner Ansicht nach führen aber die oben erwähnten Thatsachen nicht nothwendig zu den von Baeyer gezogenen Folgerungen. Man kommt, wie ich meine, ebenso ungezwungen zu folgenden Auffassungen für die in Rede stehenden Körper:



Dioxyterephtalsäureäther

Dioxydihydroterephtalsäureäther.

und daraus ohne Weiteres zu der Prismenformel des Benzols.

Freilich kann man auch die Thatsachen so deuten, dass man zur gebräuchlichen Formel für die Terephtalsäure gelangt, dann erhält aber das Zwischenproduct, dessen Acetylester doch zweifellos existirt, eine sehr unwahrscheinliche, unsymmetrische Constitution.

Manche werden vielleicht glauben, derartige Schwierigkeiten wegräumen und diesen Betrachtungen jeden Werth absprechen zu können durch die Vorstellung, oder wie man schon sagt durch die Theorie von den labilen oder Pseudo-Formen. Dieser Ansicht bin ich aber nicht, denn wenn eine labile Form des Benzols existirt, so wird diese mit grosser Wahrscheinlichkeit die mit grösster Energie oder Spannung beladene, also die Sechseckform sein, welche sich durch eine exothermische Reaction in die Prismenform umwandeln müsste.

208. J. A. Groshans: Beziehungen einfacher Art zwischen dem absoluten Siedepunkt T und dem Molekular-Volumen im flüssigen Zustand.

[Anschliessend an Seite 497 dieses Jahrganges.]

(Eingegangen am 17. April.)

Die Dampfmenge, Dm, welche bei 760 mm und bei dem Siedepunkt, sd, durch die Verdampfung von einem Cubikcentimeter einer Flüssigkeit, bei sd. entwickelt wird, ist für Wasser = 1624 ccm, während sie für Aether nur 238 ccm beträgt.

Es giebt aber Gruppen von Körpern, innerhalb deren alle Körper gleiche Werthe für Dm haben z. B.

	C	H	O	sd	vs	Dm
Normaler Propyläther . .	6	14	1	91	151.3	197
Valerians. Aethyl	7	14	2	143	176.5	193
Bernsteins. Aethyl	8	14	4	217	209.7	191

Die Körper dieser Gruppe besitzen zwei gemeinsame Eigenschaften, wodurch die Gleichheit der Dm bedingt wird; sie haben nämlich alle dieselben Werthe für $T\frac{n}{a}$ und $vs\frac{n}{a}$.

C	H	O	$T\frac{n}{a}$	$vs\frac{n}{a}$
6	14	1	74.9	31.1
7	14	2	73.6	31.2
8	14	4	72.2	31.3

Dm ist berechnet nach der Formel:

$$Dm = 81.78\ \frac{T}{vs}.$$ [1])

[1]) 22327 ccm ist der Raum, den bei 0° und 760 mm 2 g Wasserstoff einnehmen; oder allgemein, welcher, wenn man mit a das Molekulargewicht bezeichnet, von a Gramm eines anderen Körpers eingenommen wird; dies constante Volum wird bei dem Siedepunkt mit $\frac{T}{273}$ vervielfältigt; 81.78 ist $\frac{22327}{273}$.

Wird in dieser Formel $T = P\,\frac{a}{n}$ und $vs = Q\,\frac{a}{n}$ substituirt, so ist für zwei Körper:

$$\frac{Dm}{Dm'} = \frac{P}{Q} \times \frac{Q'}{P'}.$$

Für den Fall, dass $P = P'$ und $Q = Q'$, so wird auch $Dm = Dm'$.

Wenn in der Formel (siehe oben) substituirt wird: $T = P\,\frac{a}{n}$ und $vs = \frac{a}{ds}$, so hat man für zwei Körper (vorausgesetzt, dass $P = P'$ und $Dm = Dm'$ ist):

$$\frac{ds}{ds'} = \frac{n}{n'}.$$

Dies ist der Ausdruck des Gesetzes (von den Dz, Dz') für flüssige Körper in diesem besonderen Fall.

Hätte man bereits erkannt, dass für die drei Körper der erwähnten Gruppe die Constanten $T\,\frac{n}{a}$ und $vs\,\frac{n}{a}$ dieselben waren, so würde die damit übereinstimmende Gleichheit $Dm = Dm'$ als einfache Folge der ersten Beziehung erscheinen, welche demnach nichts neues lehrte; ob nun ein weiteres Eingehen auf die Grössen Dm, Dm' noch einen anderen wissenschaftlichen Nutzen haben könnte, ist eine Frage, die hier unberührt bleiben möge; es ist aber gewiss, dass die Betrachtung von: $\frac{Dm}{Dm'} = 1$ wichtig bleiben würde für diejenigen Körper, welche ausser C, H und O andere Elemente, namentlich Cl, Br und J enthalten, indem sie die genaue Bestimmung von deren Densitätszahlen (Dz) gestattet.

Man findet nämlich für viele (vielleicht alle) Kohlenwasserstoffe: $p.q$[1]), dass die Substitutionsproducte unter sich, ebenso wie die ursprüngliche Verbindung dieselbe Dm haben, und folglich dass die (bekannten) Constanten $T\,\frac{n}{a}$ und $vs\,\frac{n}{a}$ der gedachten Verbindung in den X-Producten durch analoge Constanten von demselben numerischen Werthe vertreten sind. X ist hier für ein Atom Cl, Br oder J gesetzt; ferner sei bemerkt, dass für Körper, die (mit oder ohne C, H und O) andere Elemente enthalten, deren Dz grösser als die Einheit ist, der Buchstabe n, als Dz des ganzen Körpers weniger geeignet ist; statt dessen wird daher B gesetzt werden; $T\,\frac{n}{a}$ und $vs\,\frac{n}{a}$ werden dabei $T\,\frac{B}{a}$ und $vs\,\frac{B}{a}$; ferner kann B zugleich vorkommenden Falls für die Dz eines besonderen Elements gebraucht werden.

[1]) Es ist oft bequemer, wenn die Rede ist von Körper C_pH_q oder $C_pH_qO_r$, die Buchstaben C, H und O ganz wegzulassen.

Es giebt viele verschiedene Methoden, die Dz eines Elementes festzustellen; alle haben übereinstimmend gegeben: B für Cl = 4; für Br = 9 und für J = 14. Unter diesen Methoden befinden sich wässerige Lösungen, Dichten von Krystallhydraten und andere, deren einfache Erwähnung hier genügen mag.

Der Verfasser wird hier für die Bestimmung der Dz von X die gleichen Werthe von Dm bei Benzol und seinen X-Producten anwenden; nachstehende Tabelle ist aus den Beobachtungen von Jungfleisch und von R. Schiff zusammengestellt.

C	H	X	vs	sd	$T\frac{B}{a}$	$vs\frac{B}{a}$	Dm
6	6	—	96.1	80	54.3	14.8	301
6	5	Cl	114.8	133	54.1	15.3	289
6	5	Br	119.9	156	54.7	15.3	293
6	5	J	130.6	187	56.4	16.0	288

Die Werthe $T\frac{B}{a}$ und $vs\frac{B}{a}$ in der Tabelle sind berechnet nach den wirklichen Dz, Dz' (Cl = 4, Br = 9, J = 14).

Würde man diese aber als unbekannt annehmen, so liessen sie sich aus $T\frac{n}{a}$ und $vs\frac{n}{a}$ für Benzol in folgender Weise berechnen:

	Densitätszahlen	
	aus $T\frac{n}{a}$	aus $vs\frac{n}{a}$
Cl	4.05	3.50
Br	8.87	8.38
J	13.06	12.12

Um wissenschaftliche Genauigkeit zu erzielen, wäre natürlich mehr als ein Beispiel nöthig: um aber die genaue Bestimmung der Dz wenigstens für eines der drei Halogene, und zwar von Chlor = 4, sicher zu stellen, seien hier die danach berechneten Werthe von $T\frac{B}{a}$ für Toluol und dessen 4 erste Chlorproducte zusammengestellt.

(Die Beobachtungen sind von Noad, Limpricht und Wicke.)

C	H	X	Sd	$T\frac{B}{a}$	C	H	X	Sd	$T\frac{B}{a}$
7	8	—	108	62.1	7	5	Cl_3	237	62.6
7	7	Cl	164	62.2	7	4	Cl_4	255	62.0
7	6	Cl_2	206	62.5					

Die Siedepunkte dieser Tabelle sind zwar aus mehreren Isomeren ausgesucht; das Interessante dabei ist, dass so genaue Uebereinstimmungen wirklich gefunden werden konnten.

Für Toluol, 7.8 ist xsd = 5; dies ist auch der Fall bei den 4 Chlorproducten. Wenn man sagen würde, für Toluol sei $xsd = \frac{q}{2} + 1$, so könnte man dies auch von den vier Chlorproducten annehmen, weil die Erfahrung lehrt, dass bei der Substitution von X die Zahl q (der Wasserstoffatome) unverändert bleibt, indem die eingetretenen X-Atome den übriggebliebenen Wasserstoffatomen zugezählt werden müssen. Jedes X-Atom hat somit ausser seiner specifischen Dz, noch, mit Beziehung der Zahl q den Werth von einer Einheit. Etwas Aehnliches gilt (in besonderen Fällen) von Atomgruppen, C_2H_5 oder C_3H_5, welche z. B. in Glycerin, $C_3H_8O_3$, gegen 1 H ausgetauscht werden können, ohne dass $xsd = \frac{q}{2} + 5$ sich ändert.

Ueberhaupt ist, wenn hinreichend Beobachtungen vorliegen, die genaue Bestimmung der Dz von irgend einem Element eine leichte Arbeit, zumal es sich dabei immer um eine ganze Zahl handelt: was Chlor, Brom und Jod betrifft, so ist man, da die Molekularvolume nur in seltenen Fällen beobachtet sind, meistens nur auf die beobachteten Siedepunkte angewiesen, indem vielfach $T\frac{n}{a}$ des einen Körpers, p·q, gleich ist der Constante, $T\frac{B}{a}$ des Substitutionsproductes, p (q—1) X; dies ist auch wohl der Fall bei sauerstoffhaltigen Körpern; bei diesen muss jedoch unterschieden werden, ob bei der Substitution allein H oder Hydroxyl = OH, aus dem Körper verschwindet; z. B. ist bei Aethylalkohol $xsd = \frac{q}{2} + 3$, und bei der Substitution (wobei OH austritt) wird xsd zu $\frac{q}{2}$ reducirt; vs $\frac{B}{a}$ dagegen ist hier beinahe vs $\frac{n}{a}$ völlig gleich, wie aus den folgenden Beispielen zu ersehen ist:

Methylalkohol.					Aethylalkohol.				
C	H	X	vs	vs $\frac{B}{a}$	C	H	X	vs	vs $\frac{B}{a}$
1	4	O	42.2 kp	7.97	2	6	O	62.0 kp	12.12
1	3	Br	58.2 pi	7.96	2	5	Cl	71.2 pi	12.14
1	3	J	68.3 pi	8.66	2	5	Br	78.4 pi	11.51
					2	5	J	86.1 pi	11.59

kp = H. Kopp; pi = L. Pierre.

Wird in einem Körper mehr als ein Atom Cl substituirt, so ändert sich vs $\frac{B}{a}$ in regelmässiger Weise; die Zahl der einschlägigen Beobachtungen ist beschränkt; nachstehende Resultate von Jungfleisch sind dem Jahresberichte für 1867, S. 36 entnommen; sie enthalten Benzol und sechs Chlorproducte; in der Tabelle hat der Verfasser für die (wahrscheinlichen) Werthe von xvs auch halbe Einheiten angewendet.

C	H	X	sd	xsd	vs	vs $\frac{B}{a}$ xvs	4.37
6	6	—	80.5	3.83	96.1	14.78 = 3.5	Mal 4.22
6	5	Cl_1	133	3.80	114.8	15.31 = 3.5	» 4.37
6	4	Cl_2	171	3.82	130.9	16.40 = 4	» 4.10
6	3	Cl_3	206	3.97	147.9	17.12 = 4	» 4.28
6	2	Cl_4	240	4.20	164.3	18.25 = 4.5	» 4.05
6	1	Cl_5	270	4.43	182.8	19.71 = 4.5	» 4.38
6	—	Cl_6	317	4.99	197.9	20.88 = 5	» 4.17

Es findet sich in dieser Tabelle eine gewisse Uebereinstimmung zwischen den Constanten xsd und xvs; bei dem letzten Chlorproduct sind sie dieselben geworden.

Scheveningen (Holland), April 1886.

209. Feodor Just: Ueber einige neue Imidchloride und über die Producte ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäureester.

(Eingegangen am 19. April.)

Durch das kürzlich[1]) von mir beschriebene Verfahren zum synthetischen Aufbau von Chinolinderivaten hat die interessante Körperklasse, welcher ihr Entdecker Wallach den Namen der Imidchloride beilegte, neue Bedeutung erlangt. Damit hat sich aber zugleich auch das Bedürfniss nach neuen Vertretern der genannten Gruppe von Verbindungen geltend gemacht. Zwar ist durch die Untersuchungen Wallach's über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide[2]) eine ganze Summe der in Rede stehenden Chloride bekannt geworden, es fehlte aber an den für die Synthese von Chinolinabkömmlingen brauchbaren Imidchloriden, d. h. an solchen, welche für R' in der allgemeinen Formel:

$$R . \underset{\vdots}{\overset{}{C}}\!=\!N . R'$$
$$\underset{}{Cl}$$

einen Benzolkern enthalten.

Von den bisher bekannten Imidchloriden genügten dieser Forderung nur die sechs folgenden:

1. das Imidchlorid des Benzanilids $C_6H_5 . CCl=N . C_6H_5$,
2. das Imidchlorid des Acetanilids $CH_3 . CCl=N . C_6H_5$,
3. das Imidchlorid des Acetorthotoluidids $CH_3 . CCl=N . C_6H_4 . CH_3$ (*o*),
4. das Imidchlorid des Acetparatoluidids $CH_3 . CCl=N . C_6H_4 . CH_3$ (*p*),
5. das Imidchlorid des Phenyloxaminsäureesters $(COOC_2H_5) . CCl=N . C_6H_5$[3]),
6. das Imidchlorid des Paratolyloxaminsäureesters $(COOC_2H_5 . CCl=N . C_6H_4(CH_3)$ (*p*).[4])

Besondere gute Resultate wurden mit dem Benzanilidimidchlorid erzielt. Es mag dies damit im Zusammenhange stehen, dass gerade bei diesem Chlorid auch R durch einen aromatischen Rest vertreten ist und dadurch die Gelegenheit der Basenbildung aus dem Imidchlorid allein abgeschnitten oder wenigstens erschwert ist.[5]) Es durfte des-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2032.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 184, 1, und 214, 193.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 184, 275.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 184, 287.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 184, 288.

halb vermuthet werden, es möge ähnlich glatt die Chinolinbildung sich vollziehen, wenn die Imidchloride der drei isomeren Toluidine, sowie der beiden Naphtylamine zu Ausgangspunkten gewählt würden.

In dieser Erwartung sind die obengenannten Chloride dargestellt und bezüglich ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäureester näher studirt worden.

I. Darstellung und Eigenschaften der Imidchloride.

a) Benzoylparatoluididimidchlorid, $C_6H_5 . CCl = N . C_6H_4(CH_3)$ (*p*).

Zur Bereitung des Benzoylparatoluididimidchlorids verfährt man mit bestem Erfolge nach den für die Darstellung des Benzanilidimidchlorids von Wallach gemachten Angaben.[1])

Reines Benzoylparatoluidin und Phosphorpentachlorid mischt man in molekularen Mengen in einem geräumigen Fractionskolben, der mit einem absteigenden Kühler verbunden ist, zusammen und leitet durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaction ein. Die Masse verflüssigt sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure, welche man am besten durch eine mit der Vorlage communicirende Wasserstrahlpumpe wegsaugen lässt. Nach dem Abdestilliren des bei der Reaction gebildeten Phosphoroxychlorids im Vacuum hinterbleibt eine beinahe farblose Flüssigkeit, welche während des Abkühlens zu einer festen, krystallinischen Masse wird.

Da dieser mit grosser Hartnäckigkeit kleine Mengen von Phosphoroxychlorid anhaften, so thut man gut, längere Zeit hindurch einen getrockneten Luftstrom durch das auf dem Wasserbad erwärmte Rohproduct hindurchzusaugen, dasselbe darauf in heissem, über Natrium getrocknetem Petroleumäther zu lösen, die Lösung mit etwas trockner Thierkohle zu schütteln und in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen zu filtriren, welches, um den Zutritt feuchter Luft zu verhindern, wohl verschlossen werden muss. Nach längerem Stehen setzt die klare Flüssigkeit grosse, vollkommen durchsichtige, prismatisch ausgebildete Krystalle ab, welche — durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet — bei der Analyse zu folgenden Ergebnissen führten:

1) 0.2002 g Substanz lieferten 0.5352 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

2) 0.1560 g Substanz lieferten 0.4164 g Kohlensäure und 0.0775 g Wasser.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 80.

3) 0.2555 g Substanz, mit reiner Natronlauge gekocht, verlangten nach der Volhard'schen Methode titrirt 11.25 ccm Zehntelnormal-Silbernitrat.

4) 0.3240 g Substanz verlangten 14.00 ccm Zehntelnormal-Silbernitrat.

	Berechnet für $C_6H_5.CCl=N.C_6H_4.CH_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_{14}	168	73.20	72.91	72.80	—	—	pCt.
H_{12}	12	5.23	5.45	5.52	—	—	»
N	14	6.10	—	—	—	—	»
Cl	35.5	15.47	—	—	15.63	15.30	»
	229.5	100.00					

Die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Benzoylparatoluidin verläuft demnach unter den angegebenen Bedingungen nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4(CH_3) + PCl_5 = C_6H_5 . CCl_2 . NH . C_6H_4(CH_3) + POCl_3$.
2. $C_6H_5 . CCl_2 . NH . C_6H_4 . (CH_3) = HCl + C_6H_5 . CCl = N . C_6H_4 . (CH_3)$.

Phosphoroxychlorid wurde in fast theoretischer Menge erhalten.

Die zur Analyse benutzten Krystalle schmolzen bei 52°. Beim längeren Liegen an der Luft verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und zerfallen schliesslich in ein aus Benzoylparatoluidin bestehendes weisses Pulver. Schneller erfolgt diese Rückbildung des Toluidids beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Wie in seinem Verhalten gegen Feuchtigkeit zeigt sich das neue Chlorid auch in seiner Wirkung auf Anilin und Toluidin vollkommen analog den bereits bekannten Imidchloriden.

Paratoluidin wirkt lebhaft auf das Benzoylparatoluididimidchlorid ein. Dabei bildet sich neben salzsaurem Paratoluidin eine Basis, welche, durch Kochen mit Salzsäure als Hydrochlorat in Lösung gebracht und durch Alkali gefällt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 131° zeigt, denselben Schmelzpunkt, den Bernthsen[1]) für das von ihm aus Benzonitril und Toluidinchlorhydrat erhaltene Benzenylditolylamimid:

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} N . C_7H_7 \\ NH . C_7H_7 \end{matrix}$$

angiebt. Mit dieser Basis stimmt der nach dem Schema

$$C_6H_5 . CCl = N . C_7H_7 + C_7H_7NH_2 = HCl + C_6H_5 . C \begin{matrix} N . C_7H_7 \\ NH . C_7H_7 \end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184. 357.

entstanden zu denkende Körper in allen seinen Eigenschaften vollkommen überein.

Ebenso leicht wie auf Paratoluidin reagirt das Chlorid auch auf Phenylhydrazin. Diese Reaction muss noch eingehender studirt werden. Sie führt zu einer rothgefärbten Verbindung von dem Charakter der Amidine.

b) Benzoylorthotoluididimidchlorid, $C_6H_5 . CCl = N . C_6H_4 . CH_3$ (o).

Benzoylorthotoluidid setzt sich mit Phosphorpentachlorid unter genau den bei der Paraverbindung angegebenen Versuchsbedingungen und Erscheinungen zu einem chlorhaltigen Körper um, der seinen Eigenschaften und Umsetzungen mit Wasser, Anilin und vor allem mit den Natriumverbindungen der Malonsäureester und Acetessigester nach entschieden als das Benzoylorthotoluididimidchlorid angesehen werden muss. Während die entsprechende Paraverbindung ausgezeichnet krystallisirt, konnte die Orthoverbindung nur schwer in Krystallen erhalten werden. Es war unmöglich, dieselbe in ganz analysenreinem Zustande zu gewinnen.

Die nach der Volhard'schen Methode ausgeführten Chlorbestimmungen fielen aus wie folgt:

1) 0.3033 g des, nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids, in Petroleumätherlösung mit Thierkohle behandelten und nach dem Abfiltriren vom Lösungsmittel wieder befreiten Rohproductes verlangten, mit Natronlauge gekocht, 13.3 ccm Zehntelnormalsilbernitrat.

2) 0.1530 g in derselben Weise gereinigter Substanz erforderten 6.7 ccm Zehntelnormalsilberlösung.

	Berechnet für $C_6H_5 . CCl = NC_6H_4 . CH_3$	Gefunden I.	II.
Cl	15.47	15.57	15.60 pCt.

An feuchter Luft oder mit Wasser zusammengebracht verwandelt sich das Chlorid, wie nach der Analogie nicht anders zu erwarten ist, im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}Cl\\ N . C_7H_7\end{matrix} + H_2O = C_6H_5 . CO . NH . C_7H_7 + HCl$$

in Benzoylorthotoluidid. Mit trockenem Anilin im Ueberschuss versetzt bildet das Imidchlorid unter starker Wärmeentwicklung neben Anilinchlorhydrat eine Base, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure mit Alkalien als voluminöser, weisser Niederschlag gefällt werden kann.

c) Benzoylmetatoluididimidchlorid.
$C_6H_5 . CCl = N . C_6H_4 . CH_3$ (m).

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Metatoluidin entsteht das bisher in der Literatur noch nicht verzeichnete Benzoylmetatoluidin, $C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4 . CH_3$ (m), welches, durch Digeriren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bei 125° schmilzt und mit Fünffachchlorphosphor behandelt ein Imidchlorid liefert, das sich den entsprechenden Verbindungen der Para- und Orthoreihe vollständig analog verhält. Es konnte bisher ebensowenig wie die Orthoverbindung krystallisirt erhalten werden. (Gefundener Chlorgehalt 16.02 pCt., berechnet 15.47 pCt.)

d) Benzoyl-β-naphtylaminimidchlorid, $C_6H_5 . CCl = N . C_{10}H_7$.

Imidchloride von überraschend grosser Beständigkeit und besonders grossem Krystallisationsvermögen entstehen aus den Monobenzoylderivaten des α- und β-Naphtylamins. Die Reaction derselben auf Phosphorpentachlorid tritt zwar erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade ein, verläuft aber im Uebrigen gerade so wie die Imidchloridbildung aus den Benzoyltoluidinen. Ebensowenig wie bei den letzteren gelingt es, die Reaction so zu leiten, dass sie bei der Bildung von Amidchloriden stehen bleibt.

$C_6H_5 . CO . NH . C_{10}H_7 + PCl_5 = POCl_3 + C_6H_5 . CCl_2 — NH . C_6H_5$,

da bei der Temperatur, bei welcher die Einwirkung überhaupt eintritt, auch schon die Salzsäureabspaltung ihren Anfang hat:

$C_6H_5 . CCl_2 . NH . C_{10}H_7 = HCl + C_6H_5 . CCl = N . C_{10}H_7$.

Benzoyl-β-naphtylamin lässt sich mit Phosphorpentachlorid in ein Imidchlorid überführen, das aus Petroleumäther in grossen, farblosen, blätterigen Individuen krystallisirt, die bei 68° schmelzen und bei der Analyse zu der erwarteten Formel stimmende Werthe ergaben.

1) 0.1524 g Substanz lieferten 0.4249 g Kohlensäure und 0.0672 g Wasser.

2) 0.2936 g Substanz, mit Natronlauge zersetzt, verlangten, nach der Volhard'schen Methode titrirt, 11.2 ccm Zehntelnormalsilberlösung.

Berechnet für $C_6H_5 . CCl = N . C_{10}H_7$		Gefunden I.	II.	
C	76.84	76.04	—	pCt.
H	4.52	4.90	—	»
Cl	13.37	—	13.54	»

Die Krystalle sind in kaltem Petroleumäther ziemlich schwer löslich, von heissem Petroleumäther aber werden sie leicht aufgenommen. An feuchter Luft liegend werden sie matt und undurchsichtig, indem sie sich allmälich in Benzoyl-β-naphtylamin zurückverwandeln.

e) Benzoyl-α-naphtylaminimidchlorid.

$$C_6H_5 . OCl = N . C_{10}H_7.$$

Wenn ganz reines Benzoyl-α-naphtylamin zur Verwendung kommt, so liefert dieses genau so wie die β-Verbindung ein nicht minder schön krystallisirendes Imidchlorid vom Schmelzpunkt 60°. Es ist bei weitem leichter löslich in kaltem Petroleumäther als die β-Verbindung.

II. Einwirkung der Imidchloride auf Natriummalonsäureester.

Wie nach dem Verhalten des Benzanilidimidchlorids gegen Natriummalonsäureester[1]) erwartet werden durfte, reagirt der letztere mit den beschriebenen Imidchloriden sammt und sonders in der Art, dass er unter Chlornatriumabscheidung sein Metallatom gegen den mit dem Chlor der Imidchloride verbundenen organischen Rest austauscht. Dieser Vorgang kann durch folgende allgemeine Gleichung versinnbildlicht werden:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + ClCR{=}N . R' = NaCl + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CH{-}{-}CR{=}N . R'. \\ | \\ COOC_2N_5 \end{matrix}$$

Es ist bereits früher darauf hingewiesen worden, dass neben dem monosubstituirten Ester unter vorübergehender Bildung von dessen Natriumverbindung eine gewisse Quantität des Disubstitutionsproductes entsteht. Da die zweifach substituirten Ester sich aber zur Ueberführung in Chinolinderivate nicht eignen, so ist einstweilen nur auf die Monosubstitutionsproducte Rücksicht genommen worden.

Man gewinnt sie am besten in der Weise, dass man auf 1 Molekül Imidchlorid 2 Moleküle Natriummalonsäureester in ätherischer oder petroleumätherischer Suspension anwendet und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa eine Stunde lang erwärmt. Dabei entstehen, unter Regenerirung der Hälfte des zur Reaction gebrachten Malonsäureesters, entsprechend dem Schema:

$$2\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ C{<}^{Na}_{H} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + R . \underset{Cl}{C}{=}N . R' = NaCl + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ C{<}^{Na}_{CR{=}N . R'} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix},$$

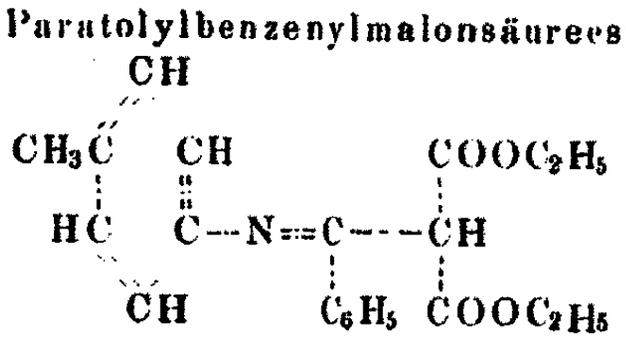
[1]) Diese Berichte XVIII, 2623.

intensiv gelb gefärbte Natriumverbindungen, welche theilweise in dem Aether gelöst, theilweise in demselben suspendirt sind. Auf Zusatz von Salzsäure zur Reactionsmasse erhält man beinahe farblose Lösungen der freien Ester.

Es ist übrigens nicht nöthig, von ganz reinem Imidchlorid auszugehen. Man kann ohne Schaden auch so verfahren, dass man den nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids hinterbleibenden Rückstand mit trockenem Petroleumäther aufnimmt, die Lösung mit Thierkohle schüttelt und direct in den Natriummalonsäureesterbrei hineinfiltrirt.

Nach dem geschilderten Verfahren sind die folgenden Körper dargestellt worden.

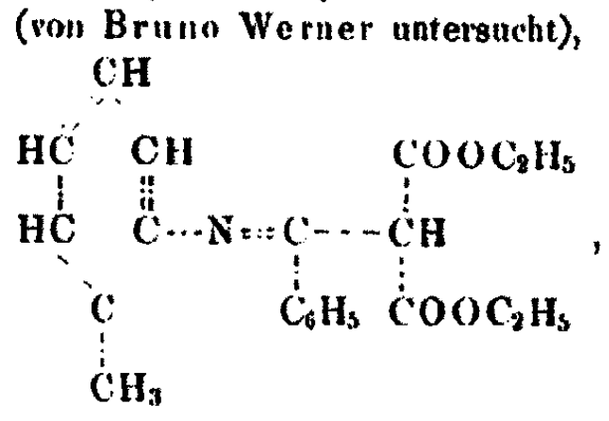
a) Paratolylbenzenylmalonsäureester,



Dieser Ester entsteht aus Benzoylparatoluididimidchlorid und Natriummalonsäureester. Er bildet ein dickflüssiges Oel, das trotz zehnmonatlichen Stehens nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die weiter unten zu besprechende Spaltung des Esters vermittelst verdünnter Salzsäure lässt nicht daran zweifeln, dass der Paratolylbenzenylmalonsäureester vorliegt.

Die Wechselwirkung zwischen Benzoylorthotoluididimidchlorid und der Mononatriumverbindung des Malonsäureesters hat mit gütiger Genehmigung meines verehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Wislicenus, Hr. stud. Werner studirt, welcher über den dabei sich bildenden Ester folgende Mittheilung macht. Der

b) Orthotolylbenzenylmalonsäureester
(von Bruno Werner untersucht),



stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, grosse, harte, stark lichtbrechende Individuen des monoklinen oder triklinen Systems dar, die den Kry-

stallen des Anilbenzenylmalonsäureesters zum Verwechseln ähnlich sind. Der Körper ist leicht löslich in Aether, etwas schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 95°.

Die Elementaranalyse und die Stickstoffbestimmung ergaben mit der Formel des Orthotolylbenzenylmalonsäureesters gut übereinstimmende Resultate.

I) 0.2300 g Substanz lieferten 0.6020 g Kohlensäure und 0.1410 g Wasser.

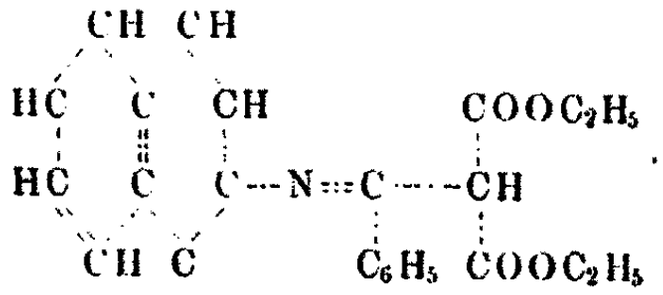
II) 0.2510 g Substanz gaben 9.4 ccm Stickstoff bei 23° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_4$	Gefunden I.	II.
C	71.38	71.38	— pCt.
H	6.51	6.81	— »
N	3.96	—	4.16 »

c) Metatolylbenzenylmalonsäureester

ist von mir zwar dargestellt, aber wegen unzureichender Quantität noch nicht in analysenreinen Zustand gebracht worden. Die Spaltung durch Salzsäure macht seine Existenz aber unzweifelhaft.

d) β-Naphtylbenzenylmalonsäureester,



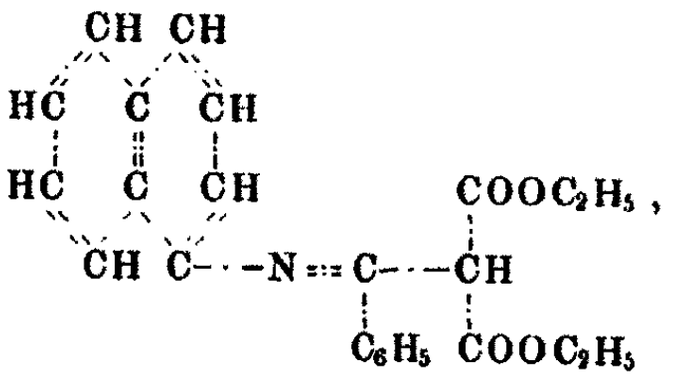
Die aus dem Benzoyl-β-naphtylaminimidchlorid durch Vermittelung des Natriummalonsäureesters erhältliche Substanz ist im Gegensatz zu der Anil- und den Tolylverbindungen ungemein schwer löslich in Aether. Die Krystallform ist anscheinend dieselbe wie die des Anil- und des Orthotolylbenzenylmalonsäureesters. Der Körper zeigt den Schmelzpunkt 140.5°. Die mit der geschmolzenen und wieder erstarrten Substanz ausgeführte Elementaranalyse fiel aus wie folgt:

0.2310 g Substanz lieferten 0.6281 g Kohlensäure und 0.1288 g Wasser.

	Berechnet für β-Naphtylbenzenylmalon-säureester, $C_{24}H_{23}NO_4$	Gefunden
C	74.04	74.16 pCt.
H	5.91	6.20 »

Mit dem Studium der Einwirkung von Benzoyl-α-naphtylaminimidchlorid auf Natriumäthylmalonat ist Hr. stud. Zimmer betraut. Der bei dieser Reaction sich bildende

e) α-Naphtylbenzenylmalonsäureester,



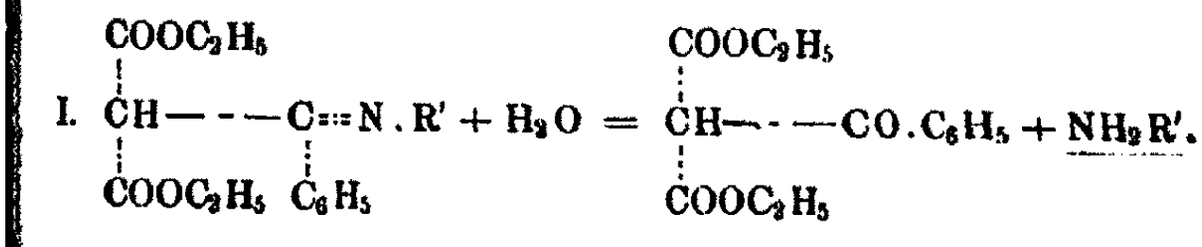
ist sowohl bezüglich seiner Löslichkeit als auch seiner Krystallform von der β-Verbindung kaum zu unterscheiden. Er schmilzt bei 145.5°. Die Analysen stimmen genau auf die verlangte Formel.

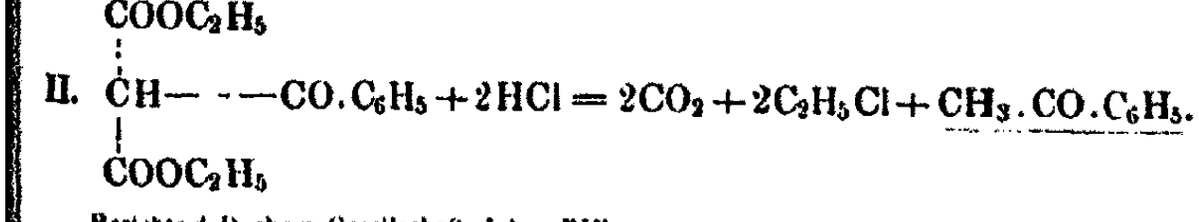
I. 0.2301 g Substanz gaben 0.6268 g Kohlensäure und 0.1244 g Wasser.

II. 0.3813 g Substanz gaben 12.8 ccm Stickstoff bei 17° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{23}NO_4$	Gefunden I.	II.
C	74.04	74.29	— pCt.
H	5.91	6.01	— »
N	3.59	—	3.82 »

Die im Vorstehenden beschriebenen Ester stimmen nicht nur hinsichtlich ihrer Synthese mit dem früher dargestellten Anilbenzenylmalonsäureester überein, sie zeigen mit diesem auch in ihrem Verhalten gegenüber wässriger Salzsäure vollkommene Analogie. Werden dieselben mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf etwa 120° erhitzt, so tritt eine Zersetzung ein, die in folgenden allgemeinen Gleichungen ihren Ausdruck findet:





Die Tolylbenzenylmalonsäureester spalten sich in Acetophenon und Toluidin, die Naphtylester in Acetophenon und Naphtylamin. Partiell findet diese Spaltung schon beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol statt. Sie giebt sich namentlich bei der α-Naphtylverbindung durch den deutlichen Geruch nach α-Naphtylamin zu erkennen.

Die interessante Condensation der Ester zu Derivaten des Chinolins soll den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden.

Leipzig. Chem. Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

210. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. April.)

Ueber das Diphenylacetoxim.

Gelegentlich einer Untersuchung des Menthols und dessen ersten Oxydationsproductes, des Menthons[1]), legte ich mir die Frage vor, ob es nicht möglich sei, von der krystallinischen Oximidoverbindung des letzteren ausgehend, durch einfache Reactionen ein Urtheil über die anderweitigen Bindungsverhältnisse des zweiwerthig mit der Oximidogruppe vereinigten Kohlenstoffatomes zu erlangen.

Gabriel[2]) hat aus *m*-Nitrobenzaldoxim durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid *m*-Nitrobenzonitril erhalten:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 CH = NOH + PCl_5 = NO_2 C_6H_4 CN + 2HCl + POCl_3.$$

Gesetzt nun, dass z. B. durch Ersatz des Aldehydwasserstoffatoms durch einen Kohlenwasserstoffrest die Salzsäureabspaltung erschwert würde, so könnte die Reaction für die Entscheidung, ob in einem fraglichen Falle ein Aldehyd oder Keton vorliege, von einigem Werthe sein.

Um über die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids auf Isonitrosoverbindungen ein allgemeineres Urtheil zu gewinnen, ist es natürlich nothwendig, die verschiedensten Repräsentanten derselben in Reaction zu bringen.

---

[1]) Mittheilungen darüber folgen demnächst.

[2]) Diese Berichte XVI, 522.

Zunächst wurde das Verhalten des Diphenylacetoxims geprüft, welches statt des Aldehydwasserstoffs im Benzaldoxim das sehr beständige Phenyl enthält und vor vielen anderen Oximen durch eine grosse Resistenz gegen Salzsäure ausgezeichnet ist.

Zur Darstellung des Diphenylacetoxims[1]).

Als 1 Molekül (30 g) Benzophenon, im fünffachen Gewichte Aethylalkohol von 90 pCt. gelöst, mit 1.3 Molekülen (15 g) salzsauren Hydroxylamins und wenig Salzsäure 6 Stunden[2]) im Wasserbade gekocht wurde, war die Umsetzung bei Weitem noch nicht vollendet. Von dem Hydroxylaminsalz konnten statt der überschüssigen 3.5 g gegen 10 g unverändert wiedergewonnen werden.

Bei Verwendung der doppelten theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins und eintägigem Erhitzen war aber die Umsetzung beendigt.

Ein Benzophenongehalt der Lösung resp. der Mutterlauge verräth sich dadurch, dass vor dem Krystallisiren eine milchige Trübung auftritt.

Reines Diphenylacetoxim krystallisirt in farblosen Nädelchen, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben von A. Janny bei 140° schmelzen.

0.1984 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff (Barom. = 755 mm, t = 11°).

	Berechnet	Gefunden
N	7.11	7.16 pCt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylacetoxim.

Phosphorpentachlorid reagirt auf Diphenylacetoxim äusserst heftig. Fügt man zu 1 Molekül Phosphorpentachlorid, welches mit dem doppelten Gewicht Phosphoroxychlorid übergossen ist, unter Kühlung mit Wasser allmählich 1 Molekül Diphenylacetoxim, so wird die Flüssigkeit unter mässiger Wärme- und Salzsäureentwickelung zunächst weiss-trübe, hellt sich sodann wieder auf und schliesslich resultirt eine klare, hellgelbe Lösung über einem ebenso gefärbten krystallinischen Bodensatz.

Bei Kühlung mit Eiswasser, die empfehlenswerth ist, wird nur sehr wenig Salzsäure entbunden.

[1]) Vergl. A. Janny, diese Berichte XV. 2782; V. Meyer, diese Berichte XVI. 823; E. Spiegler, diese Berichte XVII. 810.

[2]) V. Meyer liess in wässrig-holzgeistiger Lösung, deren Concentration nicht angegeben ist, drei Stunden kochen.

Zur Entfernung des Phosphoroxychlorids destillirt man unter Evacuiren im Wasserbade. Um die letzten Reste flüchtiger Phosphorverbindungen zu beseitigen, wird über dem Rückstande einige Male etwas mit Natrium getrockneter Petroleumäther destillirt.

Den Rückstand mischt man nun vor dem völligen Erkalten und dem damit verbundenen Erstarren nach und nach unter Umschütteln mit der 6—8fachen Menge trockenen Petroleumäthers. Dabei scheiden sich halbfeste Phosphorverbindungen aus, die sich bei längerem Schütteln so vollständig am Kolben ansetzen, dass schliesslich die petroleumätherische Lösung nur schwach opalisirt und direct abgegossen werden kann.

Nach dem Abdestilliren des Petroleumäthers, zuletzt im Vacuum, hinterbleibt ein hellgelbes Oel, welches beim Erkalten vollkommen zu einem Aggregat farbloser, rhombischer Tafeln erstarrt.

Die zwischen Fliesspapier schnell gepressten Krystalle riechen stark stechend, sind chlorhaltig, zersetzen sich rasch an der Luft und schmelzen bei 41°.

0.1256 g Substanz gaben 0.1932 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{13}H_{10}NCl$		Gefunden
Cl	16.46	16.08 pCt.

Wie erwartet, ist also für die Bestandtheile der Hydroxylgruppe ein Atom Chlor in das Oxim eingetreten, anscheinend im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!NOH + PCl_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!NCl + HCl + POCl_3.$$

Beim Uebergiessen mit Wasser reagirt das Chlorid nur langsam, weil es schwer benetzt wird. Giebt man aber statt dessen 90procentigen Alkohol hinzu, so findet sofort Umsetzung unter starkem Erwärmen statt. Versetzt man sodann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein chlorfreies Product ab, welches durch Krystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten wird.

1) 0.2046 g Substanz gaben 0.1042 g Wasser und 0.5932 g Kohlensäure.

2) 0.1926 g Substanz gaben 12.1 ccm Stickstoff (Barom. = 742 mm, $t = 8°$).

3) 0.1964 g Substanz gaben 0.1002 g Wasser und 0.5696 g Kohlensäure.

4) 0.1985 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff (Barom. = 755 mm, $t = 10°$).

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	79.19	79.06	—	79.10	—	pCt.
H	5.58	5.66	—	5.67	—	»
N	7.11	—	7.41	—	7.19	»

Die so gewonnene Substanz, von der man nach ihrer Bildung und Zusammensetzung vermuthen könnte, dass sie zurückgebildetes Diphenylacetoxim sei, weicht von diesem in den Eigenschaften so erheblich ab, dass an eine Scheinisomerie nicht gedacht werden kann.

Die Differenz erhellt aus folgender Zusammenstellung:

Diphenylacetoxim	Die isomere Verbindung
1) krystallisirt in Nadeln;	1) krystallisirt in rhombischen Blättchen;
2) schmilzt bei 140°;	2) schmilzt bei 161°;
3) zersetzt sich beim Erhitzen unter Gasentwickelung [1]);	3) siedet unzersetzt oberhalb 300°;
4) geringe Mengen lösen sich in concentrirter Salzsäure auf, grössere Mengen veranlassen bei Siedhitze alsbald Trübung in Folge der Abspaltung von öligem Benzophenon. Dasselbe kann nach dem Erkalten durch ein fertiges Kryställchen sofort zum Erstarren gebracht werden und schmilzt bei 49° wieder vollkommen;	4) löst sich in siedender, concentrirter Salzsäure nicht reichlich, aber klar auf; die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten unveränderte Substanz vom Schmelzpunkt 161° ab;
5) löst sich in wässriger Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt;	5) wird durch wässrige Kalilauge nicht sichtlich verändert; auf Zusatz von Säuren entsteht keine Trübung;
6) löst sich leicht in Aether; fällt beim Einleiten von Salzsäure sofort als salzsaure Verbindung in Form eines weissen Pulvers wieder aus.	6) löst sich schwer in Aether; erst nach völligem Sättigen mit Salzsäure findet eine Abscheidung statt, die nach dem Abdunsten des Aethers aus kurzen Nadeln besteht.

Auf Phosphorpentachlorid reagirt die isomere Substanz erst beim Erwärmen; ein daraus wie oben erhaltenes Chlorid stimmt mit dem aus Diphenylacetoxim gewonnenen in Bezug auf die Krystallform, den Schmelzpunkt und den Chlorgehalt völlig überein.

0.1046 g Substanz gaben 0.0696 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{13}H_{10}NCl$	Gefunden
16.46	16.45 pCt.

[1]) Mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte bin ich noch beschäftigt.

Die Eigenschaften der bei obiger Reaction gewonnenen Producte beweisen nun auf das Unzweifelhafteste, dass bei dem Ersatz der Hydroxylgruppe im Diphenylacetoxim durch Chlor eine Umlagerung im Sinne folgender Gleichung stattgefunden hat:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NCl = \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C{=}NC_6H_5 .$$

Das Chlor hat mit einem Phenylrest den Platz vertauscht; aus einem primär wohl entstehenden Benzophenonchlorimid ist »Benzanilidimidchlorid« geworden.

Diese Substanz ist schon durch Arbeiten von Wallach[1]) bekannt und stimmt nach den gemachten Angaben in ihren Eigenschaften mit dem obigen Chlorid vollkommen überein.

Um die Natur des gewonnenen Chlorids noch sicherer festzustellen, habe ich nach den Vorschriften von Just[2]) daraus einen monosubstituirten Malonsäureester vom Schmelzpunkt 75° uncorr. (Just 75°) und durch Erhitzen über 200° dessen Chinolinderivat vom Schmelzpunkt 264° uncorr. (Just 262°) dargestellt.

Die weiteren Umwandlungen sind nun leicht verständlich.

Durch Einwirkung von Wasser und Alkohol auf Benzanilidimidchlorid entsteht nach Wallach Benzanilid,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C{=}NC_6H_5 + H_2O = C_6H_5{-}CO{-}NHC_6H_5 + HCl.$$

Aus Anilin und Benzoylchlorid dargestelltes Benzanilid erwies sich mit dem obigen Isomeren des Diphenylacetoxims bezüglich aller angeführten Eigenschaften und Reactionen als vollkommen identisch. Aus dem isomeren Körper musste natürlich, wenn er Benzanilid war, ganz der Beobachtung entsprechend, in der Wärme durch Phosphorpentachlorid wieder dasselbe Chlorid wie aus Diphenylacetoxim, nämlich Benzanilidimidchlorid, entstehen.

$$C_6H_5{-}CO{-}NHC_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5{-}CCl_2{-}NHC_6H_5 + POCl_3.$$

$$C_6H_5{-}CCl_2{-}NHC_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C{=}NC_6H_5 + HCl.$$

Durch die beobachtete merkwürdige Umlagerung ist man im Stande, ein Keton mit zwei einwerthigen Kohlenwasserstoffresten in ein Säureradical und einen Kohlenwasserstoff mit dem Enderfolge zu spalten, dass diese zur Bildung des Monoamids eines primären Amins Verwendung finden.

Aus den correspondirenden Aldehyden müssen bei analogem Verlaufe der Reactionen Monoamide des Ammoniaks entstehen (aus Benz-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 1.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2623 und 2632.

aldehyd das Benzamid) oder, wenn gleichzeitig Wasserabspaltung erfolgt, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Gabriel (s. o.) Nitrile, aus denen aber durch Wasseranlagerung die Amide leicht zurückgewonnen werden könnten.

Durch umfassende Versuche soll ermittelt werden, welcher Verallgemeinerung diese Reactionen fähig sind.

Die aus den Isonitrosoverbindungen resultirenden Chloride möchte ich mir, soweit sie nach der Methode von Wallach nicht erhältlich sind, auch bezüglich des Studiums ihrer anderweitigen Reactionen für einige Zeit reserviren.

Für die Darstellung dieser Chloride ist Phosphorpentachlorid nicht unbedingt nothwendig; zur Umwandlung des Diphenylacetoxims genügt schon die blosse Anwendung von Phosphoroxychlorid, vielleicht auch von Phosphortrichlorid.

Leipzig, Chem. Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

---

211. Ernst Beckmann: Darstellung von Knallquecksilber sowie salzsaurem Hydroxylamin und sichere Aufbewahrung des letzteren.

(Eingegangen am 19. April.)

Die Beobachtung von Carstanjen und Ehrenberg[1]), dass aus Knallquecksilber durch Behandlung mit Salzsäure Hydroxylaminsalz entsteht, hat bis jetzt wohl nur deshalb keine praktische Verwendung gefunden, weil das Operiren mit grösseren Quantitäten Knallquecksilber etwas gescheut wird.

Aus diesem Grunde glaube ich im allgemeinen Interesse zu handeln, wenn ich eine aus der bekannten Liebig'schen Vorschrift[2]) im hiesigen Laboratorium herausgebildete Methode zur Darstellung beliebiger Mengen Knallquecksilbers veröffentliche, welche sich in den verschiedensten Händen stets als sicher und gefahrlos bewährt hat.

Je 50 g Quecksilber werden bei gewöhnlicher Temperatur in je 600 g Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht gelöst.

Die grün gefärbte Lösung giebt man in einen 5 L fassenden Rundkolben, welcher weit im Halse ist und raschen Temperaturwechsel

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 233.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 95, 284.

verträgt, bringt die Flüssigkeit auf eine Temperatur von 25—30° und trägt nun aus einer Kochflasche 550 g Alkohol von 98.5 pCt. ein, der ebenfalls auf 25—30° gebracht ist.

Zunächst wird etwa die Hälfte des Alkohols auf einmal zugefügt. Sofort entsteht ein, übrigens ganz ungefährliches, Prasseln in Folge der Bildung grosser Dampfblasen. Sobald kleine, prickelnde Gasblasen aufsteigen und die Flüssigkeit aus hellgelb in rothbraun überzugehen beginnt, muss sofort weiterer Alkohol nachgegossen werden.

Zaudert man mit dem Nachgiessen von Alkohol über den angegebenen Punkt hinaus, so wird die Reaction leicht derart heftig, dass ein Herausschleudern des Kolbeninhaltes stattfindet, ohne dass übrigens eine eigentliche Explosion zu befürchten ist.

Durch den Zusatz von Alkohol beruhigt sich die Reaction, aber oft nur für wenige Augenblicke; alsbald muss neuer Alkohol zugegeben werden und so fort, bis er vollkommen eingetragen ist.

Die Energie, mit welcher die Reaction verläuft, hängt sehr wesentlich von der Anfangstemperatur der Salpetersäure und des Alkohols ab, in geringerem Maasse auch von der Lufttemperatur.

Je nach den obwaltenden Umständen wird die zweite Hälfte des Alkohols rascher oder langsamer, in 1—4 Portionen einzutragen sein. Würde man den Alkohol vorschnell zugiessen, so wäre eine Hemmung der Oxydation und Abscheidung von metallischem Quecksilber die Folge.

Bei der angegebenen Grösse des Kolbens kommt es nur höchst selten vor, dass ein Ueberschäumen droht; eventuell kann demselben durch Aufgiessen von kaltem Wasser leicht vorgebeugt werden.

Die in reichlichstem Maasse sich entwickelnden undurchsichtigen weissen Dämpfe leitet man zweckmässig durch ein weites Rohr ab. Keinesfalls dürfen dieselben mit einer Flamme in Berührung kommen; weil dadurch heftige, rückwirkende Explosionen veranlasst werden können.

Sobald die weissen Dämpfe anfangen zu verschwinden und rothbraunen, mehr durchsichtigen Platz machen, unterbricht man die Reaction durch Eingiessen von 1 L und mehr bereit gehaltenen Wassers.

Nachdem das abgeschiedene grauweisse Knallquecksilber in ein Becherglas gespült ist, wird der Kolben sofort wieder neu beschickt.

Bei einiger Uebung kann man mit zwei Kolben in einem halben Tage bequem 1 kg Knallquecksilber darstellen.

Nach dem Auswaschen mit Wasser lässt sich das noch feuchte Präparat ohne jede Gefahr und Schwierigkeit durch Behandlung mit Salzsäure nach den Angaben von Carstanjen und Ehrenberg (l. c.) in salzsaures Hydroxylamin überführen.

Das erhaltene Produkt ist in absolutem Alkohol vollkommen löslich, enthält also keine erheblichen Mengen Salmiak[1]).

250 g Quecksilber liefern im Durchschnitt 100 g Hydroxylaminsalz.

Dehnt man die Kostenberechnung nicht auf Schwefelwasserstoff, Leuchtgas, Arbeit und Gefässe aus, sieht andererseits aber auch von einer Wiedergewinnung des Quecksilbers und eines Theiles Alkohol[2]) ab, so stellt sich der Preis pro 100 g auf 7.5 Mark gegen 30.0 Mark im Handel.

Bewahrt man ein aus Alkohol umkrystallisirtes, ganz weisses Präparat in Flaschen mit gewöhnlichem Verschluss auf, so zeigen sich binnen einigen Wochen zunächst gelbe Stellen, allmählich wird die ganze Masse gelb, haucht beim Oeffnen des Gefässes Salzsäure aus und enthält nun reichlich Salmiak[3]).

Solcher Zersetzung wird durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht vorgebeugt; sie lässt sich aber vollkommen vermeiden, wenn man die Gefässe mit Hydroxylaminsalz unter Glasglocken offen neben Aetzkalk aufbewahrt.

Selbst unreine Präparate neigen unter diesen Umständen nicht zur Zersetzung.

In den bereits theilweise veränderten Objecten wird die Zersetzung in kurzer Zeit sistirt.

Leipzig, Chem. Laborator. des Hrn. Professor J. Wislicenus.

---

212. W. La Coste und Fredrik Valeur: Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben.

(Aus dem technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 19. April.)

Auf Veranlassung meines leider schon dahingeschiedenen Freundes La Coste unternahm ich eine nähere Untersuchung über die von demselben dargestellten Chinolindisulfonsäuren und deren Derivate[4]).

Ich theile vorläufig einige Resultate mit und behalte mir die ausführliche Mittheilung für später vor.

---

[1]) Vergl. diese Berichte XVIII, Ref. 148. (Divers und Kawakita, Chem. Soc. 1885, I, 69—77.)

[2]) Diese Berichte XVII, Ref. 227.

[3]) Vergl. V. Meyer, diese Berichte XV, 2789.

[4]) D. R.-P. No. 29920 vom 20. April 1884.

Zur Darstellung der Chinolindisulfonsäuren werden Chinolinmonosulfonsäuren mit der zweifachen Menge rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren während 18 Stunden bei 250° C. erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man den Röhreninhalt in Wasser und kocht, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr auftritt, sättigt dann die Lösung mit Kalkmilch, filtrirt den Gyps ab und behandelt das Filtrat mit Baryumacetat. Lässt man dasselbe eine Zeit lang kochen, so fällt allmählig das eine Baryumsalz aus, das man heiss abfiltrirt und auswäscht. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirt das zweite Baryumsalz aus.

Durch Zersetzung der Baryumsalze mit Schwefelsäure erhält man die freien Chinolindisulfonsäuren. Diejenige, deren Baryumsalz in heissem Wasser leicht löslich ist, entsteht immer in grösserer Menge und wurde von La Coste mit α-, die andere mit β-Chinolindisulfonsäure bezeichnet.

α-Chinolindisulfonsäure, $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 3H_2O$

krystallisirt in hellgelb gefärbten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol dagegen unlöslich sind.

I. Wasserbestimmung.

0.3203 g verloren, bei 130° C. getrocknet, 0.0503 g.

II. Verbrennung.

0.2654 g getrocknete Substanz lieferten 0.0618 g Wasser und 0.3652 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	15.74	15.86 pCt.

	Ber. für $C_9H_5N(SO_2OH)_2$	Gefunden
H	2.42	2.58 pCt.
C	37.37	37.52 »

α-Chinolindisulfonsaures Baryum $C_9H_5N\langle^{SO_2O}_{SO_2O}\rangle Ba + 3H_2O$ bildet farblose, kurze feine Nadeln.

I. Wasserbestimmung.

1.1004 g verloren, bei 170° C. getrocknet, 0.1240 g.

II. Baryumbestimmung.

a) Im wasserhaltigen Salz. 0.4464 g lieferten 0.2168 g $BaSO_4$.
b) Im wasserfreien Salz. 0.4124 g lieferten 0.2254 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_9H_5N<^{SO_2O}_{SO_2O}>Ba + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	11.30	11.33 pCt.
Ba	28.66	28.55 »

	Berechnet für $C_9H_5N<^{SO_2O}_{SO_2O}>Ba$	Gefunden
Ba	32.31	32.13 pCt.

α-Oxychinolinsulfonsäure, $C_9H_5N<^{OH}_{SO_2OH} + H_2O$,

wird erhalten durch Schmelzen von α-chinolindisulfonsaurem Kalium mit Aetznatron bei 160° und Zersetzen des Productes mit Schwefelsäure. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten in hellgelben Flocken aus.

Von dieser Säure habe ich mehrere Salze dargestellt.

I. Wasserbestimmung:

1.3678 g verloren, bei 100° C. getrocknet, 0.1038 g.

II. Verbrennung:

0.2794 g getrocknete Substanz erzeugten 0.0824 g Wasser und 0.4932 g Kohlensäure.

III. Schwefelbestimmung:

Aus 0.4194 g getrockneter Substanz wurden 0.4350 g Baryumsulfat erhalten.

	Berechnet für $C_9H_5N<^{OH}_{SO_2OH} + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.44	7.58 pCt.

	Berechnet für $C_9H_5N<^{OH}_{SO_2OH}$	Gefunden
H	3.11	3.27 pCt.
C	48.00	48.14 »
S	14.28	14.24 »

α-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$,

erhält man durch Schmelzen von α-chinolindisulfonsaurem Kalium mit der fünffachen Menge Aetznatron bei 260° C. Die Base ist in Aether leicht, in Benzol weniger leicht löslich; sie krystallisirt aus letzterem in kurzen, weissen Nadeln, die sich an der Luft bald oxydiren und gelb färben. Mit Säuren bildet sie sehr beständige Salze. Durch Ersetzen eines oder der beiden Hydroxylwasserstoffe durch einwerthige Radicale habe ich verschiedene Aether dargestellt.

Bei der Verbrennung lieferten 0.233 g Substanz 0.0852 g Wasser und 0.5706 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_9H_5N(OH)_2$	Gefunden
H	4.35	4.06 pCt.
C	67.08	66.78 »

β-Chinolindisulfonsäure, $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln.

Wasserbestimmung:

0.2885 g verloren, bei 130° C. getrocknet, 0.0250 g.

	Berechnet für $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	8.54	8.66 pCt.

β-Chinolindisulfonsaures Baryum, $C_9H_5N\langle\begin{matrix}SO_2O\\SO_2O\end{matrix}\rangle Ba + 2H_2O$, bildet ein weisses, amorphes Pulver.

I. Wasserbestimmung:

1.0876 g Substanz verloren, bei 170° C. getrocknet, 0.0878 g.

II. Baryumbestimmung:

a) Im wasserhaltigen Salz: 0.3962 g Substanz lieferten 0.1988 g Baryumsulfat.

b) Im wasserfreien Salz: 0.3838 g Substanz lieferten 0.2102 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_9H_5N\langle\begin{matrix}SO_2O\\SO_2O\end{matrix}\rangle Ba + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	7.82	8.08 pCt.
Ba	29.75	29.50 »

	Berechnet für $C_9H_5N\langle\begin{matrix}SO_2O\\SO_2O\end{matrix}\rangle Ba$	Gefunden
Ba	32.31	32.20 pCt.

β-Oxychinolinsulfonsäure, $C_9H_5N\langle\begin{matrix}OH\\SO_2OH\end{matrix} + H_2O$, lässt sich auf ähnliche Weise wie die α-Verbindung darstellen und krystallisirt in Blättchen von schön gelber Farbe.

Zur Wasserbestimmung wurden angewandt 0.919 g Substanz; dieselben verloren, bei 120° C. getrocknet, 0.067 g.

	Berechnet für $C_9H_5N\langle\begin{matrix}OH\\SO_2OH\end{matrix} + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.44	7.29 pCt.

Die Methode der Gewinnung von β-Dioxychinolin weicht etwas von derjenigen der α-Verbindung ab.

213. F. Mylius: Zur Kenntniss des Hydrochinons und der Ameisensäure.

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 8. März.]

(Eingegangen am 19. April.)

Während die Ameisensäureäther von Alkoholen der Fettreihe als wohl definirte Verbindungen gelten, sind Formylverbindungen der Phenole bis jetzt nicht bekannt; an ihrer Stelle hat man entweder die Aether der dreibasischen Ameisensäure [1]) entstehen sehen, oder Aldehyde [2]), welche den hypothetischen Formylverbindungen isomer sind. Die Reactionen, unter derem Einfluss diese Verbindungen gebildet werden, vollziehen sich in alkalischer Mischung. Da unter dieser Bedingung die Formylverbindungen möglicherweise nicht existenzfähig sind, so liegt es nahe, zur Erzeugung dieser Körper nicht das Chloroform, sondern die Ameisensäure zu benutzen. Henninger [3]) hat nachgewiesen, dass durch Digestion mit Ameisensäure nicht nur einwerthige Alkohole, sondern auch Glycol, Glycerin, Erythrit und Mannit in Formylverbindungen übergeführt werden können, welche in ihrem Charakter den Acetylverbindungen entsprechen. Aus Phenolen können allem Anscheine nach auf dem gleichen Wege keine Formylverbindungen erhalten werden.

Auf Phenol wirkt krystallisirte Ameisensäure auch unter Druck bei einer Temperatur von 250° und einer Digestionsdauer von 4 bis 5 Stunden nicht ein; abgesehen von der zum Theil vollzogenen Dissociation der Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxyd konnte in dem Inhalt der Röhren keine Veränderung wahrgenommen werden, von einer Formylverbindung fand sich keine Andeutung; eine Anzahl anderer ein- und zweiwerthiger Phenole, mit welchen der Versuch angestellt wurde, erwiesen sich der Ameisensäure ebenso wenig zugänglich wie das Phenol selbst; mit dem Hydrochinon dagegen führte der Versuch zu einem bemerkenswerthen positiven Resultate, welches ich mir erlaube im Folgenden der Gesellschaft vorzulegen.

Wird Hydrochinon mit dem doppelten Gewicht krystallisirbarer Ameisensäure in geschlossenen Röhren 3—4 Stunden lang auf 250° erhitzt, so vollzieht sich eine Reaction; beim Oeffnen der Röhren entweicht ein starker Strom von Kohlenoxyd; das Reactionsproduct bildet farblose glasglänzende Nadeln, welche von der anhaftenden

---

[1]) F. Tiemann, diese Berichte XV, 2685.

[2]) Siehe die zahlreichen Arbeiten von F. Tiemann und seinen Mitarbeitern.

[3]) Ann. chim. phys. VII, 209.

ameisensauren Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und im Vacuum getrocknet werden können. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren ist mit der Substanz nicht ausführbar, denn dieselbe ist ungemein leicht zersetzlich; schon beim Uebergiessen mit kaltem Wasser, mit Alkohol, mit Aether, findet Zersetzung statt, welche sich durch das Auftreten von Gasblasen leicht zu erkennen giebt; das sich entwickelnde Gas ist Kohlenoxyd; beim Verdunsten der entstandenen Lösung erhält man Hydrochinon. Kohlenoxyd entweicht jedesmal, wenn man die Substanz zu lösen versucht, sei es in den genannten Flüssigkeiten oder in Ammoniak, Natronlauge, conc. Schwefelsäure, Ameisensäure. Beim Erhitzen auf 170° schmilzt die Substanz, indem Kohlenoxyd entweicht und Hydrochinon zurückbleibt.

Eine Substanz, welche mit so grosser Leichtigkeit Kohlenoxyd entwickelte, während auf der anderen Seite Hydrochinon entstand, war man versucht als eine Additionsverbindung dieser Stoffe zu betrachten, und dies um so eher, als nach Wöhler's Versuchen das Hydrochinon die Fähigkeit besitzt, sich mit gasförmigen Körpern (z. B. Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure) zu verbinden. Bei der für die Reaction angewandten Temperatur zerfällt die Ameisensäure zum grossen Theil in Wasser und Kohlenoxyd, und das letztere könnte durch das Hydrochinon fixirt werden.

Durch diese Eigenschaft, gasförmige Stoffe aufzunehmen, erinnert das Hydrochinon an den Blutfarbstoff. Durch den Blutfarbstoff wird ausser manchen anderen Gasen auch das Kohlenoxyd zu einer wohl krystallisirten Substanz gebunden, aus welcher das Gas leicht wieder in Freiheit gesetzt werden kann. Obwohl man weiss, dass dieses Kohlenoxyd-Hämoglobin nach molekularen Verhältnissen gebildet ist, kennt man nicht die näheren Bedingungen, welche dieser Verbindung zu Grunde liegen. Eine Analogie dieser Substanz mit der vorliegenden Hydrochinonverbindung schien nicht ausgeschlossen, und ich glaubte mir darüber um so eher Gewissheit verschaffen zu müssen, als Molekularverbindungen, an denen sich das Kohlenoxyd betheiligt, bisher nur äusserst selten beobachtet worden sind. Die wenigen Stoffe, welche Kohlenoxyd aufnehmen, um es bei gegebenen Bedingungen im Gaszustande wieder abzugeben, gehören meist in das Gebiet der anorganischen Chemie; am bekanntesten ist diese Erscheinung beim Kupferchlorür, dessen salzsaure Lösung bisweilen zur Absorption von Kohlenoxyd Verwendung findet. Auch an der vorliegenden Verbindung macht sich diese absorbirende Kraft der Lösung bemerkbar. Während alle anderen Flüssigkeiten aus der Hydrochinonverbindung Kohlenoxyd entbinden, löst diese sich in salzsaurer Kupferchlorürlösung, ohne dass eine Gasentwickelung sichtbar ist; erst beim Erhitzen der Lösung wird das Gas in Freiheit gesetzt.

Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, die Hydrochinonverbindung mit Hilfe von gasförmigem Kohlenoxyd zu erzeugen. Es kamen hierbei Lösungen des Hydrochinons in Wasser, Aether und Ameisensäure zur Anwendung, durch welche das Gas längere Zeit hindurchströmte. Allein diese Versuche sind vergeblich gewesen; eine Absorption von Kohlenoxyd fand niemals statt; auch ein Versuch, die Verbindung unter höherem Druck zu erzeugen, hatte keinen Erfolg. Ein Einschliessrohr wurde ausser mit der Mischung aus Hydrochinon und Ameisensäure noch mit einer Schicht Phosphorpentaoxyd beschickt, wobei durch eine Einschnürung im Glase verhindert wurde, dass die Substanzen sich vermengten; die Digestion wurde darauf in üblicher Weise vorgenommen. Der Ameisensäure sollte so das Wasser gänzlich entzogen werden, und man erwartete einen vollständigen Uebergang des Hydrochinons in die Kohlenoxydverbindung; dies war jedoch keineswegs der Fall, obwohl ein sehr starker Druck von Kohlenoxyd bemerkbar war (die Ameisensäure war vollkommen verschwunden) fand sich im Rohr keine Spur der merkwürdigen Verbindung, sondern an deren Stelle reines Hydrochinon. Durch diesen Versuch ist die Annahme, die Verbindung entstehe aus Kohlenoxyd, widerlegt; zu ihrer Bildung ist Ameisensäure erforderlich; dieselbe war bei dem besprochenen Versuch unter dem Einfluss des Phosphorpentaoxyds eher in Kohlenoxyd und Wasser zerfallen, als sie auf das Hydrochinon wirken konnte.

Ein genaueres Studium der Substanz ergab, dass bei ihrer Zersetzung mit Wasser neben dem Kohlenoxyd stets kleine Mengen von Ameisensäure frei wurden, welche man durch Destillation der Lösung isoliren konnte; es war die Frage, ob man es hier nicht mit einer Formylverbindung zu thun habe. Obwohl das Auftreten der Ameisensäure dafür zu sprechen scheint, dass sich hier die Verseifung eines Aethers vollzieht, habe ich geglaubt die Frage verneinen zu müssen; es ist meines Wissens keine einzige Substanz bekannt, welche beim Uebergiessen mit kaltem Wasser Kohlenoxyd entwickelt; besonders existirt keine Formylverbindung, welche diese Erscheinung zeigt. Wenn Formylverbindung gleichbedeutend ist mit Ameisensäureäther, so ist in der That nicht einzusehen, wie eine derartige Verbindung bei der Verseifung etwas anderes liefern soll als Ameisensäure.

Dass Formylverbindungen sich beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlenoxyd zersetzen, ist häufig beobachtet worden; das Wasserstoffatom, welches mit dem Kohlenoxyd zur Formylgruppe verbunden war, dient hier zur Zurückbildung des Alkohols oder der Aminbase.

$$NH_2\cdots CHO = NH_3 + CO.$$

Wenn aber das Wasser die Zersetzung veranlasst, so wird das zur Regeneration der Stammsubstanz erforderliche Wasserstoffatom

nicht der Formylgruppe, sondern dem Wasser entzogen, während das Formyl mit dem Rest des Wassers Ameisensäure bildet:

$$C_2H_5O\cdots CHO + H_2O = C_2H_6O + CHOOH,$$

und erfolgt die Verseifung unter dem Einfluss wässrigen Alkalis, so entsteht ein Formiat:

$$C_2H_5O\cdots CHO + KHO = C_2H_6O + KCHO_2.$$

Die hier besprochene Verbindung fügt sich diesen Gesetzen nicht; sie liefert auch mit den stärksten Laugen übergossen sowohl in der Kälte wie in der Wärme Kohlenoxyd und ist daher keine Formylverbindung.

Es hätte für die Anwesenheit der Formylgruppe in der Substanz gesprochen, wenn es gelungen wäre, bei der Reaction mit Anilin durch Wechselzersetzung (unter Abspaltung von Wasser) Methenyldiphenyldiamin zu erhalten. Diese Base entsteht jedoch nicht; in der Kälte wirkt das Anilin auf die Verbindung kaum ein; beim Erwärmen des Gemenges zeigt sich wie bei Anwendung anderer Lösungsmittel ein starkes Aufschäumen von Kohlenoxyd; die klare Mischung enthält nun das Anilinsalz des Hydrochinons, eine Additionsverbindung von der Zusammensetzung $C_6H_6O_2 + 2C_6H_7N$. Man kann es leicht im Zustande der Reinheit gewinnen, wenn man zu einer heissen wässrigen Lösung von Hydrochinon Anilin tropft; die schwer lösliche Verbindung scheidet sich dann in Gestalt farbloser Tafeln vom Schmelzpunkt 90° aus; durch Umkrystallisiren aus Wasser kann sie gereinigt werden. Beim Erwärmen auf 100° verliert die Substanz sämmtliches Anilin; der Verlust betrug bei dem Versuch 63.07 pCt., während die oben erwähnte Formel 62.83 pCt. beansprucht; reines Hydrochinon blieb zurück. Eine Stickstoffbestimmung in der in vacuo getrockneten Substanz ergab 9.38 pCt., während die Theorie 9.46 pCt. Stickstoff erfordert. Die Verbindung[1]) entspricht, beiläufig bemerkt, in der Zusammensetzung dem Diphenylphenylendiamin $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, welches aus ihr durch Austritt von Wasser entsteht; wie Calm gezeigt hat, erhält man es leicht aus Hydrochinon und Anilin bei höherem Druck und höherer Temperatur.

---

[1]) Die beschriebene Anilinverbindung ist das einzige Salz, welches vom Hydrochinon bekannt ist. Auch andere Phenole liefern derartige Salze. Das Anilinsalz des Phenols wurde bereits von Dale und Schorlemmer erhalten (vergl. diese Berichte XVI, 1378, Ref.); sie fanden seinen Schmelzpunkt zu 29.5°; nach meinen Bestimmungen liegt er bei 36—37°; es wurden in der Verbindung 7.83 pCt. Stickstoff gefunden; die Formel $C_6H_6O + C_6H_7N$ verlangt 7.49 pCt. Von dihydrischen Phenolen liefert ausser dem Hydrochinon das Brenzcatechin ein Anilinsalz, während das Resorcin sich gegen Anilin indifferent verhält; die Pyrogallussäure bildet saure Salze. Gepulverte Pyro-

Zu den Gründen, welche gegen die Anwesenheit einer Formylgruppe in der Kohlenoxydverbindung sprachen, gesellte sich auch das Ergebniss der Analyse der Substanz. Folgendes sind die Zahlen, welche in der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Substanz nach dem Trocknen im Vacuum gefunden wurden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	61.29	62.10	62.08	62.61	62.63	62.93 pCt.
H	5.30	5.26	5.33	5.29	5.25	5.56 »

Während die für den Kohlenstoff erhaltenen Werthe etwas schwanken, ist hier ein constanter Gehalt an Wasserstoff bemerkbar, welcher im Mittel 5.3 pCt. beträgt. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_6O_2 + CO$, welche ebensowohl als ein Kohlenoxydhydrochinon wie als Formylhydrochinon gedeutet werden könnte, würde verlangen 60.87 pCt. Kohlenstoff und 4.35 pCt. Wasserstoff; der Wasserstoffgehalt einer solchen Verbindung würde also um ein ganzes Procent hinter den thatsächlich gefundenen Zahlenwerthen zurückbleiben. Aber selbst wenn man annimmt, dass als Verunreinigung in der Substanz Hydrochinon enthalten sei (Kohlenstoff 65.46, Wasserstoff 5.45 pCt.), worauf die Schwankungen im Kohlenstoffgehalt hinzuweisen scheinen, kann man das Resultat der Analyse nicht mit der Rechnung in Einklang bringen.

Aus alledem schien hervorzugehen, dass bei der Einwirkung der Ameisensäure auf das Hydrochinon keine Substitution stattgefunden habe.

Hydrochinonameisensäure.

Die Misserfolge in der Erklärung der beobachteten Erscheinungen haben dazu geführt, die Wirkung der Ameisensäure auf das Hydrochinon genauer zu verfolgen; es hat sich dabei ergeben, dass diese Substanzen nicht zusammengebracht werden können, ohne dass sie sich zu einer Verbindung addiren, welche auf 4 Moleküle Hydrochinon 1 Molekül Ameisensäure enthält. Die Substanz gewinnt man in schönen, farblosen, spiessigen Krystallen beim Erkalten einer heissen

gallussäure erstarrt in Berührung mit Anilin zu einer festen Masse, welche, durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der überschüssigen Base befreit, die Zusammensetzung $C_6H_6O_3 + 2C_6H_7N$ und den Schmelzpunkt 55—56° besitzt: eine solche Verbindung enthält 8.97 pCt. Stickstoff, während 8.58 pCt. gefunden wurden; dieser Fall zeigt, dass die Anzahl der Anilinmoleküle in den Salzen nicht immer der Zahl der Phenolhydroxyle zu entsprechen braucht. Die Verbindung der Pyrogallussäure zersetzt sich wie die Hydrochinonverbindung bei 100° vollständig, indem das Anilin entweicht und das Phenol zurückbleibt.

Lösung des Hydrochinons in krystallisirbarer Ameisensäure. Die Verbindung schmilzt bei etwa 60° unter Entwicklung von Ameisensäure. Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz wurden Zahlen erhalten, welche mit der Theorie der Formel:

$$4\,C_6H_6O_2 + CH_2O_2 = C_{25}H_{26}O_{10}$$

in Uebereinstimmung sind.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{25}	300	61.72	61.86	61.79	pCt.
H_{26}	26	5.35	5.55	5.42	»
O_{10}	160	32.93	—	—	»
	486	100.00			

Die Verbindung zerfällt beim Erhitzen, langsam schon bei 100°, in ihre Componenten; wird sie in Wasser gelöst, so findet ebenfalls vollkommene Dissociation statt. Man erhält eine sauer reagirende Flüssigkeit, in welcher die freie Ameisensäure mit Hilfe von $^1/_{10}$ normaler Ammoniaklösung unter Anwendung von Cochenille als Indicator maassanalytisch bestimmt werden kann; das Hydrochinon verhält sich dabei indifferent, so dass die Endreaction vollkommen scharf ist. Es wurden auf solche Weise in dem Additionsproduct 9.38 und 9.52 pCt. Ameisensäure gefunden, während sich nach der Theorie der angeführten Formel 9.46 pCt. berechnen.

Hydrochinonameisensäureanhydrid.

Die Auffindung des soeben beschriebenen Additionsproductes schien geeignet, die Natur der räthselhaften Kohlenoxydverbindung erklären zu helfen. Wie man erwarten durfte, ist das Additionsproduct in der fraglichen Substanz als Verunreinigung enthalten, ohne dass man ein Mittel fand, diese daraus zu entfernen, denn alle Flüssigkeiten, welche das Ameisensäureadditionsproduct auflösen, wirken zugleich zerstörend auf die Kohlenoxydsubstanz; auch der Versuch, durch Anwendung mässiger Wärme die Verunreinigung heraus zu sublimiren, scheiterte an der Zersetzlichkeit des Materials. Die Schwankungen in dem Kohlenstoffgehalt desselben erklären sich vollkommen aus dem grösseren oder geringeren Gehalt an der Additionsverbindung; die analytischen Schwierigkeiten schienen dadurch überwunden, und nur das Auftreten des Kohlenoxyds bei der Zersetzung der Mischung bedurfte noch der Erklärung.

Weiter oben habe ich die Gründe auseinandergesetzt, welche mich zu der Annahme bestimmen, die Verbindung, um deren Erklärung es sich handelt, sei kein Additionsproduct des Kohlenoxyds und kein Substitutionsproduct der Ameisensäure. Wenn diese Annahme richtig ist, dann bleibt nur noch eine einzige Möglichkeit. Dann ist die Sub-

stanz ein Anhydrid der Hydrochinonameisensäure oder eine Verbindung des Hydrochinons mit dem hypothetischen Ameisensäureanhydrid. Die Existenzunfähigkeit dieser letzteren Verbindung im freien Zustande darf nicht als ein Grund gegen diese Auffassung geltend gemacht werden. Es ist nicht nöthig, das hypothetische Ameisensäureanhydrid in einer chemischen Gleichung fungiren zu lassen, um eine Vorstellung von der Bildung der Substanz zu gewinnen; das Additionsproduct des Hydrochinons mit der Ameisensäure ist ein fester Complex von Molekülen, welcher in einem Ueberschuss von Ameisensäure auch in der Hitze bei dem im Versuchsrohr herrschenden Druck wahrscheinlich keine vollständige Dissociation erleidet. Man kann sich recht gut vorstellen, dass die Ameisensäure innerhalb dieses Complexes Wasser verliert, ohne dass die Phenolhydroxyle dabei in Betracht kommen, dass mithin das Ameisensäureanhydrid in Verbindung mit Hydrochinon existenzfähig ist; der Ausdruck »Ameisensäureanhydrid« hat dann freilich nur die Bedeutung eines nicht isolirbaren Radicals: wird der Verbindung das Hydrochinon entzogen, sei es durch Erhitzen oder durch Anwendung von Lösungsmitteln, so gruppiren sich die Elemente des frei werdenden Radicals zu Kohlenoxyd und Ameisensäure, wie man es bei den vielen Versuchen zur Isolirung des Ameisensäureanhydrids stets beobachtet hat. Die Bildung der Substanz erfolgt bei dieser Auffassung nach der Gleichung:

$$2[(C_6H_6O_2)_4, CH_2O_2] = (C_6H_6O_2)_8, C_2H_2O_3 + H_2O,$$

die Zersetzung nach dem Schema:

$$(C_6H_6O_2)_8, C_2H_2O_3 = 8\,C_6H_6O_2 + CO + CH_2O_2.$$

Das Hypothetische der soeben gegebenen Anschauung liegt in dem Umstande, dass man nicht nachweisen kann, wie viel von der bei der Zersetzung meines Materials auftretenden Ameisensäure aus der Anhydridverbindung und wie viel aus dem einfachen Additionsproducte stammt, das zugleich gegenwärtig ist. Die Elementaranalyse lässt sich zur Vertheidigung meiner Ansicht nicht heranziehen, denn in der Zusammensetzung unterscheidet sich eine Verbindung von dem angeführten Charakter nicht von einem Gemenge aus Hydrochinon, Ameisensäure und Kohlenoxyd- oder Formylhydrochinon.

Aus den Eigenschaften der Anhydridverbindung ist es klar, dass dieselbe bei der Reaction zwischen Hydrochinon und Ameisensäure bei 250° nicht im Zustande der Reinheit gebildet werden kann. Denn das Wasser, welches aus der Ameisensäure bei dieser Temperatur abgespalten wird, muss zerstörend auf die Verbindung einwirken; es wird auf diese Weise freies Hydrochinon erzeugt, welches seinerseits wieder mit der Ameisensäure sich verbindet, freilich nicht vollständig, da dieselbe mit Wasser verdünnt ist.

Die Reaction bleibt also immer unvollständig, und das Reactionsproduct besteht aus

1. Hydrochinonameisensäureanhydrid,
2. Hydrochinonameisensäure,
3. Hydrochinon.

Unter der Voraussetzung, dass dem unter 1. angeführten wichtigsten Bestandtheile der Mischung die oben erwähnte Zusammensetzung zukommt, habe ich folgenden Weg eingeschlagen, um die Menge der einzelnen Bestandtheile zu ermitteln. Zunächst wurde die Menge des Kohlenoxyds bestimmt, welches beim Erhitzen der Substanz für sich oder in Berührung mit Wasser in Freiheit gesetzt wird; hieraus berechnet sich die Menge der Anhydridverbindung; die zweite Bestimmung bezieht sich auf die Ameisensäure, welche neben dem Kohlenoxyd bei der Zersetzung mit Wasser frei wird. Zieht man von der gefundenen Menge die dem gefundenen Kohlenoxyd äquivalente Menge Ameisensäure ab, so kann man aus dem Rest leicht die Menge der unter 2. angeführten Additionsverbindung berechnen; das freie Hydrochinon ergiebt sich aus der Differenz.

Bestimmung des Kohlenoxyds.

Die Substanz befand sich in einem Siedekölbchen, nachdem die Luft so vollständig wie möglich mit Hilfe eines Kohlensäurestromes verdrängt worden war, wurde das beim Erhitzen der Substanz sich entwickelnde Kohlenoxyd über Quecksilber, auf welchem sich eine Schicht Kalilauge befand, gesammelt. Aus 2.7208 g der Substanz wurden erhalten 20.03 cc Kohlenoxyd ($B = 760$ mm, $t = 0^0$) = 0.93 pCt.; ein zweiter Versuch ergab 0.98 pCt.; beim Erhitzen der Substanz mit Wasser wurde die gleiche Menge, nämlich 1.0 pCt. Kohlenoxyd, erhalten. Es möge bemerkt werden, dass das entwickelte Kohlenoxyd rein ist; durch Barytwasser geleitet, bewirkte es keine Fällung; es ist daher absolut frei von Kohlensäure. Die eudiometrische Analyse des Gases hat folgendes Resultat ergeben:

	Volum	Druck	B	t	Volum $\frac{0^0}{1m}$ Druck trocken
Gas	390.0	272.0	741	8°	102.90
Gas und Sauerstoff . .	502.0	389.5	745	7°	190.79
nach der Verpuffung . .	437.5	324.0	745	7°	137.92
nach Absorption von CO_2	258.5	152.5	745	7°	38.13

Das Gas bestand sonach aus 96.98 pCt. Kohlenoxyd. Der kleine Gehalt des Gases an Luft erklärt sich daraus, dass bei meinem Versuch für die Verdrängung der Luft nicht die peinliche Sorgfalt an-

gewandt worden ist, welche zur Isolirung vollkommen reinen Kohlenoxyds nothwendig gewesen wäre.

Bestimmung der Ameisensäure.

0.5123 g der Substanz bedurften in wässriger Lösung zur Neutralisation 6.5 cc, $^1/_{10}$ norm. Ammoniaklösung, entsprechend 5.70 pCt. Ameisensäure; bei einem zweiten Versuch erforderten 0.4718 g zur Neutralisation 6.1 cc Ammoniaklösung = 5.93 pCt. Ameisensäure. Die im Mittel gefundenen 5.81 pCt. Ameisensäure setzen sich zusammen aus 1.56 pCt., welche der Anhydridverbindung entstammen, und 4.25 pCt. aus der Ameisensäureverbindung; die Zusammensetzung der analysirten Mischung ist daher die folgende:

1.	Hydrochinon-Ameisensäure-Anhydrid .	32.36 pCt.,
2.	Hydrochinon-Ameisensäure	44.92 »
3.	Hydrochinon	22.72 »
		100.00

Es spricht einigermaassen zu Gunsten der gezogenen Schlussfolgerungen, dass die Elementaranalyse der Mischung[1]) übereinstimmt mit dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher sich aus den mitgetheilten Zahlen berechnet.

	Berechnet	Gefunden
C	63.07	62.93 pCt.
H	5.36	5.56 »

Die Additionsverbindungen des Hydrochinons.

Das Hydrochinon ist vor vielen anderen Körpern durch die Fähigkeit ausgezeichnet, mit gasförmigen oder leicht vergasbaren Stoffen echte Molekularverbindungen zu bilden, von deren Constitution wir uns nach unseren heutigen Kenntnissen keine Anschauung verschaffen können. Wir können es z. B. nicht erklären, dass die Ameisensäure, die doch gewöhnlich als gesättigte Verbindung gilt, im Stande ist, 4 Moleküle Hydrochinon zu fixiren; selbst wenn man sie als das ungesättigte Anhydrid der Orthoameisensäure betrachtet, kommt man zu keiner Erklärung.

Durch Beobachtungen von Wöhler, Clemm und Hesse waren die Additionsproducte des Hydrochinons mit Schwefelwasserstoff und

[1]) Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die analytischen Bestimmungen mit Material ausgeführt wurden, welches von homogener Beschaffenheit war.

mit schwefliger Säure bekannt geworden. Fügt man ihnen die Ameisensäureverbindung hinzu sowie eine noch zu erwähnende Verbindung mit Blausäure, so kann man zweierlei Arten von Verbindungen unterscheiden; solche, welche 3 und solche, welche 4 Moleküle Hydrochinon enthalten.

1) $(C_6H_6O_2)_3$, H_2S,
$(C_6H_6O_2)_3$, SO_2,
$(C_6H_6O_3)_3$, HCN.

2) $(C_6H_6O_2)_4$, H_2S
$(C_6H_6O_2)_4$, H_2CO_2.

Der Gedanke liegt nahe, dass in diesen Verbindungen die Hydrochinonmoleküle miteinander vereinigt sind, und da die Substanzen ausschliesslich im festen Zustande bestehen, so findet man sich der Frage gegenüber, ob hier nicht vielleicht diejenigen Gruppen von Molekülen vorliegen, welche die kleinsten Theilchen des krystallisirten Hydrochinons zusammensetzen, wobei beiläufig daran erinnert werden mag, dass das Hydrochinon nach den Untersuchungen von Lehmann[1]) und von Groth[2]) dimorph ist.

Hydrochinon-Blausäure.

Die oben durch die Formel $(C_6H_6O_2)_3$, HCN ausgedrückte Verbindung wird erhalten, wenn man Hydrochinon mit wasserfreier Blausäure zusammenbringt; die Vereinigung findet bereits in der Kälte statt. Durch Erhitzen der Mischung im geschlossenen Rohr auf 100° gewinnt man die Substanz in farblosen glänzenden Nadeln, die sich in ihrem Charakter an die übrigen Additionsverbindungen des Hydrochinons anschliessen; sie erleiden sowohl beim Erhitzen für sich wie beim Uebergiessen mit Wasser Zersetzung in ihre Componenten. Die Zusammensetzung des Körpers wurde aus Stickstoffbestimmungen ermittelt, bei denen 3.92 und 3.91 pCt. Stickstoff erhalten wurden, während die Theorie der erwähnten Formel 3.92 pCt. verlangt.

Da das Hydrochinon eine gewisse typische Bedeutung besitzt, so so wäre es zu wünschen, dass das Beobachtungsmaterial seiner Additionsverbindungen vermehrt würde; dies ist recht wohl möglich, denn das Hydrochinon vereinigt sich noch mit vielen anderen als den genannten Stoffen zu lockeren Verbindungen, z. B. mit Formamid, mit Acetonitril, mit Brenztraubensäure.

Uebrigens kommt auch dem gewöhnlichen Phenol die Fähigkeit zu, Molekularverbindungen zu bilden. Barth[3]) und Klepl[4]) beobachteten

[1]) Jahresber. 1877, 566.
[2]) Diese Berichte III, 450.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 148, 49.
[4]) Journ. f. pr. Chem. XXV, 464.

eine Verbindung mit Kohlensäure, $(C_6H_6O)_8$, CO_2, Hölzer[1]) eine solche mit schwefliger Säure, und Claparède und Smith[2]) eine solche mit Oxalsäure, $(C_6H_6O)_2$, $H_2C_2O_4$.

Freiburg i/B. den 11. April 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

214. A. Michaelis: Ueber Acetonphosphorverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

In meiner letzten Mittheilung[3]) habe ich eine Säure $C_6H_{13}PO_4 + H_2O$ beschrieben, die durch Einwirkung von Wasser auf Diacetonphosphorchlorür entstand. Durch eine einfache Reaction habe ich jetzt eine Reihe von Säuren erhalten, die sich als Phenyl-, Tolyl- u. s. w. Derivate jener Säure betrachten lassen und sich in der Weise von derselben ableiten, dass ein Hydroxyl durch einen der genannten aromatischen Reste ersetzt ist. Diese Säuren entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von Aceton und Phenyl- oder Tolylphosphorchlorür und Behandeln des Productes mit Wasser[4]). Auf diese Weise hoffte ich ursprünglich ein Phosphorchinolin zu erhalten, entsprechend der Gleichung:

$$C_3H_6O + C_6H_5PCl_2 = C_9H_7P + H_2O + 2HCl.$$

Es entweicht jedoch bei der Reaction keine Salzsäure und es tritt nicht ein, sondern es treten 2 Moleküle Aceton und 1 Molekül Phosphenylchlorid in Wechselwirkung, so dass man die Reaction durch die Gleichung ausdrücken kann:

$$2C_3H_6O + C_6H_5PCl_2 = C_6H_{10}(C_6H_5)PO\,Cl_2 + H_2O$$
$$C_6H_{10}(C_6H_5)PO\,Cl_2 + 2H_2O = C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + 2HCl.$$

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. XXV, 462.

[2]) Diese Berichte XVI, 2517.

[3]) Diese Berichte XVIII, 898.

[4]) Ich will bei dieser Gelegenheit anführen, dass auch auf Aldehyde Phosphenylchlorid leicht einwirkt. Mischt man z. B. 1 Molekül Benzaldehyd mit 1 Molekül Phosphenylchlorid, so entsteht unter schwacher Erwärmung eine Flüssigkeit, die sich in verdünntem Alkali fast völlig löst. Auf Zusatz von Salzsäure wird in reichlicher Menge eine Säure ausgefällt, die offenbar das Phenylderivat der Oxybenzylphosphinsäure ist und also zu der von Fossek dargestellten Klasse von Oxyphosphinsäuren gehört.

Diacetonphenylphosphinsäure, $C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung mischt man 20 g Phosphenylchlorid mit 30 g reinen Acetons und trägt allmählich und unter Abkühlen etwa 35 g Phosphorpentoxyd ein, so dass ein dicker Brei entsteht. Bei jedesmaligem Eintragen des Phosphorpentoxyds erhitzt sich die Mischung zum lebhaften Sieden, indem das weisse Pentoxyd in eine braune, schmierige Masse übergeht. Nachdem die ganze Flüssigkeit breiartig geworden und auf erneuten Zusatz von Pentoxyd keine Erwärmung mehr eintritt, übergiesst man die Masse mit Wasser, worauf nach kurzer Zeit eine heftige Reaction eintritt, die durch Abkühlen des Gefässes gemässigt wird. Man fügt dann noch etwas mehr Wasser hinzu, erhitzt einige Zeit unter lebhaftem Umrühren zum Sieden und filtrirt durch ein feuchtes Filter, wobei ein dunkles, dickflüssiges Oel zurückbleibt. Aus dem Filtrat krystallisirt die fast reine Säure in reichlicher Menge beim Erkalten in weissen Blättchen aus. Aber auch das dunkle Oel enthält noch ziemlich viel derselben neben öligen Condensationsproducten des Acetons. Man übergiesst zur Gewinnung der Säure das Oel mit Ammoniakflüssigkeit, worin es sich mit gelblicher Farbe löst, schüttelt die trübe Lösung zweimal mit Aether aus, um die genannten Condensationsproducte zu entfernen, verjagt durch Erwärmen den in der nunmehr völlig klaren Flüssigkeit gelösten Aether, erhitzt zum Sieden und übersättigt mit Salzsäure. Es scheidet sich dann die Diacetonphenylphosphinsäure in noch unreinem Zustande aus; beim Kochen mit viel Wasser geht ein grosser Theil derselben in Lösung und aus dem Filtrat krystallisirt die Säure in reinem Zustande. Den Rest gewinnt man, indem man das beim Kochen mit viel Wasser nicht weiter gelöste Oel mit wässerigem Ammoniak behandelt, die Lösung auf dem Wasserbade verdampft, die beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrende dunkelbraune Masse in möglichst wenig Alkohol löst und mit viel Aether versetzt. Es scheidet sich dann das Ammoniumsalz der Säure nach kurzem Stehen in farblosen Blättchen aus, die abfiltrirt, mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und 5 Theilen Aether gewaschen, getrocknet und dann in Wasser gelöst werden. Aus dem fast farblosen Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die reine Verbindung in weissen Blättchen aus. Schliesslich wird die bei allen diesen Operationen gewonnene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse ergab dann:

	Berechnet für $C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	55.81	55.91	55.94	55.86	—	pCt.
H	7.36	7.29	7.46	7.19	—	»
P	12.01	—	—	—	11.79	»

Bei 100° getrocknet ergab die Substanz ferner 7.10 und 7.11 pCt. Gewichtsverlust, während obige Formel für das Entweichen von 1 Molekül Wasser 6.97 pCt. verlangt.

Die Diacetonphenylphosphinsäure bildet lange, schmale Blättchen, die häufig wie Nadeln aussehen, und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Sie wird am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmilzt bei 86°. Bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur, schneller bei 100°, verliert sie 1 Molekül Krystallwasser. Die dann erhaltene wasserfreie Säure bildet eine glasige Masse, die in Aether leicht löslich ist. Versetzt man eine solche Lösung mit ganz wenig Wasser und schüttelt, so nimmt die Säure wieder Wasser auf und es scheidet sich dann die in Aether schwer lösliche wasserhaltige Säure in Blättchen in so reichlicher Menge aus, dass die ganze Flüssigkeit breiartig erstarrt. Die Diacetonphenylphosphinsäure ist einbasisch und bildet ein in Wasser leicht lösliches Silbersalz, so dass eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber keinen Niederschlag giebt. Durch Kochen der Säure mit Wasser und Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats erhält man das Silbersalz als farblose, krystallinische Masse, welche bei der Analyse 31.10 pCt. Silber lieferte, während die Formel

$$C_6H_{11}Ag(C_6H_5)PO_3$$

31.12 pCt. verlangt.

Da die Verbindung einbasisch ist und ihrer Entstehung nach das Phenyl an das Phosphoratom gebunden ist, so muss die Gruppe

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}\!\!>\!P\!=\!$$

mit dem Rest verbunden sein. Die dann erhaltene Formel

$$C_6H_{11}O_2P\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$$

stimmt mit der eines Phenylderivates der zweibasischen Diacetonphosphinsäure,

$$C_6H_{11}O_2P\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

überein, in welcher ein Hydroxyl durch Phenyl ersetzt ist. Unter Zugrundelegung der früher abgeleiteten Constitutionsformel der Diacetonphosphinsäure würde also die Constitution der vorliegenden Verbindung durch die Formel

$$(CH_3)_2CH.CH\!<\!\begin{matrix} PO\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix} \\ COCH_3 \end{matrix}$$

ausgedrückt werden.

Diacetontolylphosphinsäure, $C_6H_{12}(C_7H_7)PO_3$.

Ein Gemisch von *p*-Tolylphosphorchlorür und Aceton reagirt mit Phosphorpentoxyd ebenso wie ein solches unter Anwendung von Phenylphosphorchlorür. In der gleichen Weise, wie oben angegeben, erhält man aus dem Reactionsproduct Diaceton-*p*-tolylphosphinsäure in schmalen, glänzenden Blättchen, die bei 102—103° schmelzen und wasserfrei sind, also keine Gewichtsabnahme bei 100° zeigen. Die Verbindung ist in heissem Wasser etwas leichter löslich als die Phenylverbindung, leicht löslich in Alkohol und, da sie wasserfrei ist, auch in Aether. Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_6H_{12}(C_7H_7)PO_3.$$

	Berechnet	Gefunden
C	61.41	61.29 pCt.
H	7.48	7.43 »

Das Silbersalz der Säure $C_6H_{11}Ag(C_7H_7)PO_3$ wird erhalten, indem man die verdünnte Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak mit salpetersaurem Silber versetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft. Das Salz scheidet sich dann schon aus der heissen Flüssigkeit in feinen, glänzenden Nadeln aus, die mit wenig kaltem Wasser abgewaschen werden können.

Die weitere Untersuchung dieser so schön krystallisirenden und recht beständigen Klasse von Verbindungen, namentlich die Oxydation derselben, wird auch wohl zu einer sicheren Ansicht über die Constitution der einfachen Säure, aus der sie sich ableiten, führen.

Aachen, im April 1886.

215. A. Polis: Ueber aromatische Siliciumverbindungen.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 19. April.)

In meiner ersten Mittheilung[1]) habe ich eine Reihe aromatischer Siliciumverbindungen beschrieben, die sich leicht nach der Reaction von Michaelis und Reese[2]) erhalten lassen. Ich habe jetzt die physikalischen Eigenschaften derselben näher untersucht und einige Derivate des Tetraphenylsiliciums dargestellt, die im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

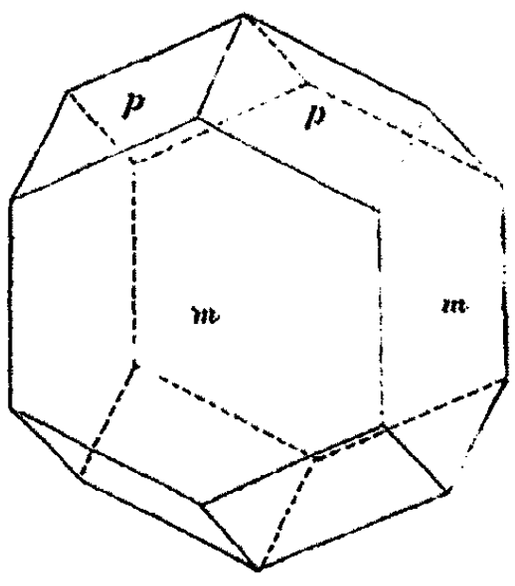
[1]) Diese Berichte XVIII, 1542.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 229, 296.

1. Tetraphenylsilicium und Derivate desselben.

Bei der wiederholten Darstellung grösserer Mengen von Tetraphenylsilicium ergab sich, dass die Ausbeute an demselben durch einen Ueberschuss an Chlorbenzol in Folge von Bildung brauner, harziger Producte herabgedrückt wird, während ein geringer Ueberschuss an Siliciumchlorid direct ein sehr reines Tetraphenylsilicium in fast theoretischer Menge resultiren lässt. Ferner hat sich gezeigt, dass ein Zusatz von Essigester auch durch Hinzufügen einer kleinen Menge von Tetraphenylsilicium ersetzt werden kann; endlich ist auch mehrfach die Reaction ohne Zusatz einer fremden Substanz eingetreten, allerdings immer erst nach einiger Zeit. Wenn es sich um die Darstellung ganz reiner Verbindung handelt, so ist es vortheilhafter, anstatt die aus Benzol krystallisirte Verbindung in Aether zu lösen, dieses in heissem Chloroform zu thun, in welchem der Körper viel leichter löslich ist, und aus dem derselbe in grossen Krystallen erhalten wird.

Herr Professor Arzruni hatte die Güte dieselben zu messen und theilte mir darüber folgendes mit.

»Die Krystalle gehören dem tetragonalen Krystallsystem an, zeigen aber nicht immer denselben Habitus. Von zwei Krystallisationen, die zur Untersuchung vorlagen, bestand die eine aus prismatisch, die andere aus pyramidal entwickelten Krystallen. — Nur die ersteren eigneten sich zur Messung, da sie genügend ebene und glänzende Flächen aufwiesen. Sie zeigten vorherrschend ein Prisma, welches als das Deuteroprisma (100) angenommen wurde, daneben eine Protopyramide, die zur Grundform (111) gewählt wurde. Ausserdem zeigen alle Krystalle die Neigung zur Ausbildung der Basis, die jedoch nur als eine Grube auftritt, ohne sich zu einer wirklichen ebenen Fläche zu gestalten. Sie liefert daher auch keinen definirten Reflex, sondern nur einen verschwommenen Lichtschein. An einigen Krystallen beobachtet man eine tafelartige Ausbildung, durch Vorherrschen zweier parallelen Flächen des Deuteroprismas. — Die an mehreren Krystallen angestellten Messungen ergaben ziemlich übereinstimmend miteinander und mit den durch Rechnung erhaltenen Werthen folgende Zahlen:



	Gemessen:	Gerechnet:
m (100) . m′ (010)	90° 0′	90° 0′
m (100) . p (111)	68 10½	68 4½
p (111) . p′ ($1\bar{1}1$)	*43 51	—
p (111) . p″ ($\bar{1}\bar{1}1$)	63 46½	63 45.

Der mit * bezeichnete Werth wurde der Rechnung zu Grunde gelegt und führte zum Axenverhältniss:

$$a : c = 1 : 0.43969.$$

Die Krystalle der zweiten Portion eigneten sich, wie gesagt, nicht zur Messung, da sie ausnahmslos stark gerundete Pyramidenflächen aufwiesen. Sie zeichneten sich aber durch eine Eigenthümlichkeit aus, die einer Erwähnung werth ist. Neben der Pyramide trat auch das Deuteroprisma, und zwar mit ebenen aber untergeordneten Flächen auf. Nur eine Fläche dieser Form war gross. Sie nahm den ganzen Raum von vier Octanten ein, ohne dass auch eine Spur von Pyramidenflächen da zu sehen wäre. Dagegen waren am entgegengesetzten Ende derselben Nebenaxe alle vier Pyramidenflächen in vollkommener Entwickelung und gleichmässiger Ausdehnung. Durch diese Ausbildung erhalten die Krystalle das Aussehen von hemimorphen, ohne es in Wirklichkeit zu sein — eine Erscheinung, welche auffallender Weise auch bei den weiter zu beschreibenden Siliciumverbindungen statthat. Die Krystalle des Tetraphenylsiliciums sind wasserhell, farblos, stark lichtbrechend, ausserordentlich stark glänzend.

Von Spaltbarkeit konnte nichts wahrgenommen werden. — Die optischen Constanten der Substanz sind, wegen der Kleinheit der Krystalle, nicht bestimmt worden.«

Die aus Chloroform umkrystallisirte Substanz hat ein specifisches Gewicht von 1.0780 bei 20° (im Pyknometer bestimmt) und schmilzt bei 233°; der früher von mir angegebene Schmelzpunkt 228° bezog sich auf die aus vielem Aether erhaltene Substanz, der jedenfalls noch Spuren von Verunreinigungen anhafteten, und deshalb zu niedrig gefunden wurde. Das Siliciumtetraphenyl ist in Aether und Alkohol schwer löslich, etwas leichter in kaltem Chloroform, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, aus letzterem krystallisirt die Verbindung in wolligen, dünnen Fäden. Am leichtesten löst sich die Substanz in Chlorbenzol und heissem Benzol. Sie ist über dem Siedepunkte des Phosphorpentasulfids (530°) unzersetzt destillirbar und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Abscheidung leichter Kieselsäureflocken, welche durch die Verbrennungsgase fortgerissen werden, ohne Rückstand zu hinterlassen. In einem indifferenten Gas, Kohlensäure, sublimirt die Substanz, welche von dem übergeleiteten Gase weggeführt wird und sich als lockere schneeartige

Masse in der Vorlage ansammelt. Im Salzsäurestrom tritt beim Erhitzen auch Sublimation ein, ohne dass die Substanz irgend eine Veränderung erleidet. Das Tetraphenylsilicium löst sich unverändert in sehr viel concentrirter heisser Schwefelsäure; mit rauchender Schwefelsäure erhitzt entstehen Sulfonsäuren. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, tritt auch bei 24stündigem Erhitzen keine Veränderung ein, ein Beweis für die sehr feste Bindung der Kohlenstoffatome mit dem Silicium. Erhitzt man die Röhren auf 235°, so dass die Phenylverbindung schmilzt, so tritt jedesmal Explosion ein.

Auch Siliciumchlorid, das sich mit dem Tetraphenylsilicium unter Bildung von Phenylsiliciumchloriden umsetzen könnte, ist ohne Einwirkung auf dasselbe; 10 g der Phenylverbindung mit 8.5 g Siliciumchlorid 24 Stunden lang auf 330° erhitzt, erwiesen sich als ganz unverändert.

Tetraphenylsilicium und Brom.

Bringt man flüssiges Brom mit Tetraphenylsilicium zusammen, so wird letzteres unter Bildung kohliger Producte völlig zersetzt. Setzt man dagegen Brom zu einer Lösung des Tetraphenylsiliciums in Chloroform, so tritt allmähliche Einwirkung ein, unter Bildung von Brombenzol und condensirten Phenylsiliciumverbindungen. 17.1 g (1 Molekül) $Si(C_6H_5)_4$ in Chloroform gelöst, wurden mit 33 g (4 Moleküle) Brom versetzt und das Ganze 12 Tage in der Kälte sich selbst überlassen, wobei sich reichlich Bromwasserstoffsäure entwickelte. Dann wurde das Chloroform nebst dem überschüssigen Brom im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Petroläther wiederholt gewaschen, bis derselbe sich in ein weisses Pulver verwandelt hatte. Die filtrirte Ligroïnlösung wurde fractionirt, es resultirten 6.9 g einer Flüssigkeit vom Siedepunkte 153—156°, welche sich als fast ganz reines Brombenzol erwies. Die in Petroläther unlösliche feste Substanz wurde zunächst in Aether gelöst und mit Alkohol gefällt; dieselbe stellt ein Gemenge eines bromhaltigen und eines bromfreien Körpers dar. Behufs Trennung der beiden, wurde das Gemenge mit wenig Aether behandelt, es hinterbleibt dann eine durchscheinende Gallerte. Die ätherische Lösung wurde mit Alkohol gefällt, der ausgefallene Körper wiederum in möglichst wenig Aether gelöst, wobei abermals eine kleine Menge einer gallertartigen Masse zurückblieb. Diese Art der Trennung wurde sieben Male wiederholt, dann war das mit Alkohol ausgefällte Product frei von Brom. Die erhaltene Substanz gab auf die Formel $C_{18}H_{16}Si_4O_7$ stimmende Zahlen.

0.2471 g Substanz ergaben 0.4269 g Kohlensäure, entsprechend 47.01 pCt. Kohlenstoff und 0.0761 g Wasser entsprechend 3.42 pCt. Wasserstoff.

Die Siliciumbestimmung wurde in der Art ausgeführt, dass die Substanz im Platintiegel längere Zeit geglüht wurde, alsdann bleibt reine Kieselsäure zurück.

0.1482 g Substanz ergaben 0.0789 g Kieselsäure, entsprechend 24.84 pCt. Silicium.

	Berechnet	Gefunden
C	47.33	47.01 pCt.
H	3.51	3.42 »
Si	24.60	24.84 »

Dieser Körper, der nur unter Mitwirkung von Feuchtigkeit entstanden sein kann, ist wahrscheinlich als eine condensirte Phenylkieselsäure zu betrachten und lässt sich als eine Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ auffassen, in der 4 Wasserstoffatome durch Silicobenzoyl $-Si\langle{O \atop C_6H_5}$ ersetzt sind: $Si\langle{O_3(OSiC_6H_5)_3 \atop OH}$.

Man kann sie daher auch als Trisilicobenzoylkieselsäure bezeichnen. Die Substanz stellt ein weisses lockeres Pulver dar, welches nicht schmilzt und nicht flüchtig ist. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt dasselbe unter Hinterlassung von Kieselsäure. Die Substanz ist leicht löslich in Aether und Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Eisessig. Sie löst sich leicht in concentrirter Kalilauge, ohne wiederum beim Ansäuren mit Chlorwasserstoffsäure aus dieser Lösung auszufallen; auch gelingt es nicht, Salze dieser Säure darzustellen. In dieser Beziehung, sowie in ihrem Verhalten zu Kalilauge, steht diese condensirte organische Kieselsäure der Silicobenzoësäure Ladenburg's (die bei 90° schmilzt) sehr nahe.

Die neben dieser Substanz entstehende bromhaltige Verbindung habe ich noch nicht im reinen Zustande erhalten können; sie ist wahrscheinlich eine Monobromtrisilicobenzoylkieselsäure und enthält ihren Eigenschaften nach das Brom jedenfalls in einem Phenylrest.

Tetranitrophenylsilicium, $Si(C_6H_4NO_2)_4$.

Tetraphenylsilicium wird beim Eintragen in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure sogleich nitrirt; man muss jedoch mit grosser Vorsicht operiren, wenn man ein einigermaassen reines Product erhalten will. Zur Darstellung desselben wurden

10 Theile $Si(C_6H_5)_4$ in ein durch Eis und Kochsalz abgekühltes Gemenge von 60 Theilen rauchender Salpetersäure und 80 Theilen concentrirter Schwefelsäure in sehr kleinen Portionen und sehr allmählich eingetragen, etwa nicht nitrirte Verbindung durch Filtration über Glaswolle entfernt und die Lösung ganz allmählich unter fleissigen Umrühren in eine grosse Menge kalten Wassers eingetragen, wobei ein schneeweisser Körper in reichlicher Menge abgeschieden wurde. Derselbe wurde an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; ihn bei höherer Temperatur zu trocknen, ist nicht vortheilhaft, es tritt dann stets Bräunung und Verharzung des Productes ein. Das resultirende weisse Pulver wurde mehrfach mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, wobei die Masse einen harzigen Charakter annahm und die Eisessiglösung in kaltes Wasser eingetragen. Es scheidet sich dann der Nitrokörper in rein weissen Flocken aus, ist jedoch erst nach vielfacher Wiederholung dieser Operation rein.

0.2118 g Substanz ergaben 0.4386 g Kohlensäure, entsprechend 56.48 pCt. Kohlenstoff und 0.0783 g Wasser entsprechend 4.10 pCt. Wasserstoff.

0.2480 g Substanz gaben 21.3 cbcm Stickstoff bei 16° und 741.7 mm Barometerstand entsprechend 9.99 pCt. Stickstoff.

Ber. für $Si(C_6H_4NO_2)_4$		Gefunden
C	55.78	56.48 pCt.
H	3.11	4.10 »
N	10.88	9.99 »

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass der Körper das gesuchte Tetranitrotetraphenylsilicium ist, dass demselben aber eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Verbindung anhaftet. Der Körper stellt ein schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, welches zwischen 93° und 105° schmilzt, indem es eine dunkelgelbe Farbe annimmt und harzig wird. Der Nitrokörper löst sich leicht in Benzol, Chloroform und heissem Eisessig, aus diesen Lösungsmitteln hinterbleibt er beim Verdunsten als ein hellbraunes zähes Harz, welches beim Liegen an der Luft nach und nach fest wird. In Alkohol und Petroläther ist er fast unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt er zunächst zu einer dünnen Flüssigkeit, welche sich bei höherer Temperatur unter Verpuffen und unter Kohle- und Kieselsäureabscheidung zersetzt.

Seinem Verhalten zu siedendem Alkohol nach ist es wahrscheinlich, dass derselbe aus einem Gemisch zweier isomeren Nitroverbindungen besteht, die sich jedoch nicht von einander trennen lassen. Der Versuch, unter Anwendung von Chlornitrobenzol, ein Tetranitrophenylsilicium synthetisch darzustellen, gab ein negatives Resultat. Beim Zusammenbringen von Natrium mit einer ätherischen Lösung von Chlorsilicium und Ortho- oder Parachlornitrobenzol trat auch auf Zusatz von Essigester oder beim Erhitzen keine Reaction ein.

Auch eine Reduction der Nitroverbindung, resp. die Darstellung von Tetraamidophenylsilicium, ist bislang gescheitert, indem die Eigenschaften der gebildeten Base eine Isolirung derselben nicht gestattete.

Tetraphenylsilicium und Phosphorpentachlorid.

Einen günstigeren Verlauf, als die eben beschriebenen Versuche, ergab die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetraphenylsilicium, indem auf diese Weise, je nach dem Mengenverhältniss der angewandten Substanzen, Tri- und Diphenylsiliciumchlorid, $(C_6H_5)_3SiCl$ und $(C_6H_5)_2SiCl_2$, entstehen:

$$(C_6H_5)_4Si + PCl_5 = (C_6H_5)_3SiCl + C_6H_5Cl + PCl_3$$
$$(C_6H_5)_4Si + 2PCl_5 = (C_6H_5)_2SiCl_2 + 2C_6H_5Cl + 2PCl_3BCl_3.$$

Triphenylsiliciumchlorid, Silicotriphenylcarbinolchlorid, $(C_6H_5)_3SiCl$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 20 g (1 Molekül) Tetraphenylsilicium mit 12.5 g (1 Molekül) reinen Phosphorpentachlorids 1½ Stunde auf 180° erhitzt, worauf der Röhreninhalt sich verflüssigt hatte, nach dem Erkalten die durch secundäre Reactionen gebildete Salzsäure ausströmen gelassen, auf's Neue, diesmal auf 240°, erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit dann unter einem Druck von 90 mm der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging dann zuerst Phosphorchlorür, darauf Chlorbenzol und zuletzt das Triphenylsiliciumchlorid als in der Vorlage leicht erstarrende Flüssigkeit über. Zur Entfernung anhängender Substanzen löst man die erstarrte Verbindung in heissem, wasserfreiem Ligroïn, verdunstet bis auf ein kleines Volum und kühlt dann mit Eiswasser ab. Dann scheidet sich das reine Triphenylsiliciumchlorid in kleinen, farblosen Krystallen aus, die durch rasches Absaugen und nachheriges Trocknen zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge befreit werden.

0.2008 g Substanz gaben 0.5402 g Kohlensäure, entsprechend 73.37 pCt. Kohlenstoff, und 0.0948 g Wasser, entsprechend 5.25 pCt. Wasserstoff. 0.4371 g Substanz wurden mit Kalk geglüht und ergaben 0.2109 g Chlorsilber, entsprechend 11.93 pCt. Chlor.

Ber. für $Si(C_6H_5)_3Cl$		Gefunden
C	73.33	73.37 pCt.
H	5.10	5.25 »
Cl	12.04	11.93 »

Das Triphenylsiliciumchlorid bildet farblose Krystalle, raucht an der Luft schwach und schmilzt bei 88—89°. Unter stark vermindertem Druck ist es unzersetzt destillirbar, bei gewöhnlichem Druck zersetzt es sich dagegen bei der Destillation unter Salzsäureentwicklung. Es löst sich leicht in Petroleumäther, wasserfreiem Aethyläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wird dagegen

von absolutem Alkohol unter Bildung des entsprechenden Esters gelöst. Wasser wandelt das Chlorid allmählich in die folgende Verbindung um.

Silicotriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3SiOH$. Diese interessante Substanz wird durch Kochen des Chlorids mit Wasser, dem man zweckmässig etwas Ammoniak zusetzt, erhalten. Sie hinterbleibt als weisses Pulver, das nach dem Trocknen mit wenig Ligroïn gewaschen und dann aus Aether umkrystallisirt wird.

0.1791 g Substanz gaben 0.5101 g Kohlensäure, entsprechend 77.69 pCt. Kohlenstoff, und 0.0929 g Wasser, entsprechend 5.76 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $Si(C_6H_5)_3OH$	Gefunden
C	78.23	77.69 pCt.
H	5.81	5.76 »

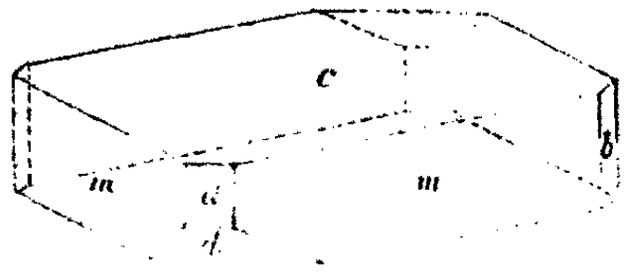
Das Silicotriphenylcarbinol bildet farblose, durchsichtige Krystalle, die bei 139—141° schmelzen, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und lässt sich unzersetzt destilliren.

Diphenylsiliciumchlorid $(C_6H_5)_2SiCl_2$ wird, entsprechend dem bei dem Triphenylsiliciumchlorid angegebenen, unter Anwendung der doppelten Menge von Phosphorpentachlorid erhalten und bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 230 bis 237° unter 90 mm Druck siedet.

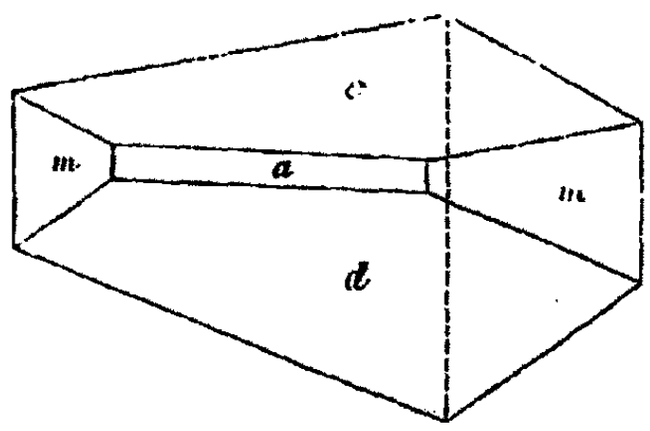
2. Tetratolylsilicium.

Die Darstellung des *p*-Tetratolylsiliciums $(C_7H_7)_4Si$ habe ich schon in der früheren Mittheilung beschrieben. Die Verbindung bildet durchsichtige, farblose Krystalle vom spec. Gewicht 1.0793 bei 20° und schmilzt glatt bei 228°. Sie krystallisirt leicht in grossen, allerdings nicht gut ausgebildeten Krystallen beim Verdunsten der Chloroformlösung. Aus den Mittheilungen des Hrn. Prof. Arzruni über die Krystallform entnehme ich Folgendes:

»Obwohl dem monosymmetrischen System angehörend, lassen die Krystalle des *p*-Tetratolylsiliciums nicht leicht ihre wahre Natur erkennen. Ein Ausschuss bestand ausschliesslich aus Formen, die täuschend einer Combination eines tetragonalen Sphenoëders mit dem Gegensphenoëder und der Basis ähnlich sahen, während die Krystalle einer zweiten Portion zum grössten Theil hemimorph ausgebildet waren. Durch sie gelang aber auch die richtige Deutung der ersteren, deren eigenthümliche Gestaltung sich nunmehr als durch ein beständiges Fehlen oder mindestens



Zurücktreten je einer von zwei zusammengehörigen parallelen Flächen hervorgerufen erwies. Die sphenoëder-ähnlichen Krystelle zeigen z. B. zwei Flächen einer prismatischen Form (sie mögen als $\bar{1}10$ und $(\bar{1}\bar{1}0)$ bezeichnet werden) gross, während die bei den parallelen entweder nur sehr klein sind oder gänzlich fehlen. Dafür treten vorn gross auf zwei Querflächen, die zur Basis (001) und zu dem negativen Hemidoma $(20\bar{1})$ gewählt werden. Endlich tritt ab und zu, aber stets nur ganz schmal, zwischen den beiden (Quer)-Flächen eine dritte Querfläche — die gerade Abstumpfung der Prismenkante $(110.1\bar{1}0)$, also die Fläche (100) auf, während ihre Parallele wiederum fehlt. — In einer anderen Krystallisation bildete sich mehr ein tafelartiger oder kurzprismatischer Krystallhabitus aus, durch Vorherrschen der Basis (001) oder gleichzeitiges Auftreten der Formen (110), (100) und (010). Letztere Fläche ist übrigens selten an beiden Enden der Symmetrieaxe in gleicher Ausdehnung. Sie tritt meist nur einseitig auf, wodurch das symmetrische Aussehen der Krystalle aufgehoben wird, um einem hemimorphen Habitus Platz zu machen. — Die beobachteten Gestalten sind nach Obigem also folgende:



m (110), a (100), c (001), b (010), d $(20\bar{1})$ und die noch nicht erwähnte Form p $(\bar{1}11)$.

Die zum Theil nicht befriedigende Uebereinstimmung zwischen Messung und Rechnung tritt nur da hervor, wo erstere nur einmal vorgenommen werden konnte, oder wo die Kleinheit oder die Rundung der Flächen keine genauen Messungen zuliess.

In der Tabelle sind die Resultate der Messung und Rechnung zum Vergleich neben einander gestellt.

	Gemessen:	Gerechnet:
c (001) . m (110)	*77° 14′	—
m (110) . m $(1\bar{1}0)$	*93 39	—
m $(\bar{1}10)$. p $(\bar{1}11)$	*44 14½	—
p $(\bar{1}11)$. c (001)	58 13½	58° 31⅓′
a (100) . d $(\bar{2}01)$	35 14	35 2
d $(\bar{2}01)$. c (001)	73 19	73 48½
m (110) . b (010)	43 16½	43 10½
m (110) . a (100)	46 52	46 49½
a (100) . c (001)	71 4	71 9½

Die Zahlen der zweiten Colonne sind aus denjenigen, welche in der ersten mit einem * versehen sind, berechnet worden. Diese Grundwerthe führen auch zum Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.12616 : 1 : 0.94196$$

und zur Schiefe der Axen $ac(\beta) = 71^0\ 9^1/_2'$.

Die stark glänzenden, farblosen, durchsichtigen und stark lichtbrechenden Krystalle zeigen keine Spaltbarkeit.

In optischer Beziehung konnte festgestellt werden, dass die Ebene der optischen Axen normal zur Symmetrieebene gelegen ist, und zwar in einer von vorn oben nach hinten unten, also durch den stumpfen Winkel β gehenden Ebene. Durch die Fläche c(001) sind beide Axen mit schöner horizontaler Dispersion sichtbar. Neben dieser ist eine stark ausgeprägte Dispersion der Axen mit $\zeta > v$ zu beobachten. Die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene und ist ihrem optischen Charakter nach negativ (also Richtung der grössten Lichtgeschwindigkeit). Der Winkel der optischen Axen in Luft (2E) ist für mittlere Farben approximativ zu $82^1/_2{}^0$ (15 Theilstriche des vertikalen Fuess'schen Polarisations-Apparates) bestimmt worden.«

Das *p*-Siliciumtetratolyl ist in Aether ziemlich schwer löslich, leichter in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, sehr leicht löslich in warmem Chloroform und Benzol. Es siedet unzersetzt über 450°.

Beim Behandeln der Verbindung mit rauchender Salpetersäure in der Wärme wird dieselbe in der Art zersetzt, dass sich Kieselsäure abspaltet und *p*-Dinitrotoluol $C_6H_3CH_3(NO_2)_2$ vom Schmelzpunkt 72° entsteht. Durch Eintragen der Verbindung in abgekühlte Salpeterschwefelsäure wird dagegen ein Nitrosiliciumtetratolyl erhalten.

Das *m*-Tetratolylsilicium wird ähnlich wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von reinem, aus Monobromtoluidin dargestellten Metabromtoluol erhalten. Die Ausbeute ist jedoch nicht so gut wie die bei der Paraverbindung und man erhält nicht so leicht ein reines Product.

Die Reaction beginnt nach wenigen Augenblicken ohne Zusatz von Essigester, sie geht weniger energisch vor sich als die Bildung der Phenylverbindung, so dass ein Kühlen des Kolbens nicht nöthig ist. Nach beendigter Reaction wurde das gebildete Chlor- und Bromnatrium, welches sich als rein erwies, abfiltrirt. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade von Aether befreit und die syrupdicke Flüssigkeit durch längeres Reiben zum Erstarren gebracht. Die fest gewordene Masse wurde mit sehr wenig Ligroïn gewaschen und in Aether gelöst, aus welcher lange, gelbe Nadeln krystallisirten. Diese wurden nochmals in Aether gelöst und die Lösung mehrere Stunden lang mit Thierkohle am Rückflusskühler gekocht. Aus dem Filtrat

resultirten immer noch gelblich gefärbte Krystalle, welche in vielem Petroläther gelöst wurden, um dann aus diesem fast farblos zu krystallisiren. Zur Reindarstellung der Substanz musste dieselbe noch dreimal aus Ligroïn umkrystallisirt werden.

0.1886 g Substanz gaben 0.5907 g CO_2 entsprechend 85.42 pCt. Kohlenstoff und 0.1265 g H_2O entsprechend 7.45 pCt. Wasserstoff.

0.3368 g Substanz gaben 0.0516 g SiO_2 entsprechend 7.15 pCt. Si.

Ber. f. $Si(C_6H_5CH_3)_4$		Gefunden
C	85.68	85.42 pCt.
H	7.16	7.45 »
Si	7.16	7.15 »
	100.00	

Das *m*-Tetratolylsilicium bildet lang prismatische, schwach gelb gefärbte Krystalle vom spec. Gewicht 1.1188 bei 20° und vom Schmelzpunkt 150.8°. Ueber die krystallographische Untersuchung theilte mir Hr. Prof. Arzruni folgendes mit:

»Die Krystalle dieser Verbindung liessen wegen ihrer mangelhaften Ausbildung keine genauen und vollständigen Bestimmungen der geometrischen Constanten zu; und da auch ihr optisches Verhalten nicht ganz deutlich ist, so könnte vielleich selbst das Krystallsystem als nicht sicher festgestellt angesehen werden. Indessen spricht manches für das monosymmetrische System, namentlich eine Zwillingsverwachsung, die an diejenige der Hornblende nach der Querfläche (100) erinnert. Die Unvollkommenheit der Ausbildung der Endflächen gestattete aber keine Messung an denselben vorzunehmen, weshalb auch der Beweis für die Zwillingsbildung vorläufig noch fehlt.

Die Krystalle sind äusserst dünn, tafelartig nach derjenigen Fläche, die als vermeintliche Zwillingsebene auftritt; sie sind sehr spröde, zeigen, wie es bei lang prismatischer Ausbildung häufig der Fall ist, Quergliederung, aber keine wahrnehmbare Spaltbarkeit; ihre Farbe ist schwach gelblich, ihr Glanz und ihre Lichtbrechung, wie bei den übrigen Siliciumverbindungen, recht stark.

Es konnte nur die Neigung der zur Longitudinalzone gehörenden Flächen zu einander, und auch nur approximativ bestimmt werden, da die ermittelten Werthe innerhalb weiter Grenzen von 2—3° schwanken. —

Beobachtet wurden: m(110) und a(100). Letztere Form scheint übrigens keine einheitliche, sondern stets longitudinal in zwei gebrochenen Flächen zu sein. Die beiden vicinalen Theilflächen zeigen eine ziemlich constante Neigung gegen einander, aus welcher sich ergiebt, dass die eigentliche Fläche a(100) nur um 0° 41½' gegen diese Theilflächen (α) geneigt ist.

Messung und Rechnung gestaltete sich wie folgt:

	Gemessen	Berechnet
$a : a$	$1^0\ 23'$	—
$a : m$	$25^0\ 12'$	—
$a : m$	—	$25^0\ 54'$
$m : m$	$128^0\ 8^1/_2'$	$128^0\ 12'$

Diese Zahlen machen keinesfalls Anspruch auf Genauigkeit: sie sind einem einzigen Krystall entnommen, während bei den anderen, speciell für den Winkel m : m Zahlen herauskamen, die zwischen $126^0\ 2'$ und $128^0\ 16'$ schwankten.

In optischer Beziehung weisen die Krystalle ein Verhalten auf, welches an dasjenige von rhombischen Krystallen erinnert. — Die Richtung der Auslöschung fällt mit derjenigen der Längsausdehnung zusammen, während die Ebene der optischen Axen senkrecht dazu steht und anscheinend normal auf der Fläche a(100), denn die beiden durch diese letztere im convergenten Lichte sichtbaren Büschel scheinen von zwei dem Mittelpunkte des Gesichtsfeldes aequidistanten Punkten auszugehen. Wird bei einer späteren Untersuchung von geeigneterem Material die oben erwähnte Zwillingsbildung bestätigt, so wird auch über das monosymmetrische System dieser Krystalle kein Zweifel mehr bestehen können.«

Der Körper löst sich leicht in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Aether, Eisessig und Petroleumäther; er ist in Alkohol fast unlöslich. Die Substanz siedet unzersetzt oberhalb 550°.

3. Siliciumtetrabenzyl.

Die Darstellung des Siliciumtetrabenzyls $(C_6H_5CH_2)_4Si$ ist schon in meiner ersten Mittheilung angegeben worden. Die Verbindung bildet grosse farblose Krystalle vom spec. Gewicht 1.0776 bei 20°, schmilzt bei 127.5° und ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in heissem Benzol und Chloroform.

Aus letzterem krystallisirt der Körper namentlich bei langsamem Verdunsten in derben Krystallen, über die mir Hr. Prof. Arzruni die nachstehenden Mittheilungen zukommen lässt:

»Die Substanz liefert grosse, wasserhelle, flächenreiche, prismatische Krystalle des monosymmetrischen Systems, die durch ungleichmässige Ausbildung der parallelen Flächen auffallen, wobei sowohl eine Ungleichheit der beiden Enden der Symmetrieaxe, als auch von vorn und hinten gelegentlich zum Vorschein kommt.

Die beobachteten Formen sind, in der Prismenzone: 100, 010, 410, 110, 450, 120, ferner eine zwischen 110 und 450 und eine andere zwischen 120 und 010 auftretende Form, die an je einem Krystall

und mit je einer Fläche auftreten. In der Zone der Symmetrieaxe wurden beobachtet, ausser 100, noch 001 und $\bar{1}01$, endlich zwei Hemipyramiden: $\bar{1}11$ und 122.

Auffallender Weise ergeben sich die Flächen der Prismenzone meist aus ihrer normalen Lage verschoben, unter Beibehaltung ihrer Lage in der Zone selbst. Die Messungen unter einander gut übereinstimmend, sofern es sich um gleichwerthige Winkel handelt, führen, auf dieselben Grundwerthe der Axen a und b bezogen, nicht genau zu Zahlen, welche das Rationalitätsgesetz erfordert.

Von Spaltbarkeit zeigen die Krystalle keine Anzeichen. Sie sind weniger stark lichtbrechend als diejenigen der übrigen oben beschriebenen Verbindungen. — Die Ebene der optischen Axen fällt mit der Symmetrieebene zusammen; durch 100 sieht man einen Büschel, dessen Farben eine stark geneigte Dispersion vermuthen lassen.«

Das Siliciumtetrabenzyl lässt sich unzersetzt destilliren, sein Siedepunkt liegt über 550°.

216. A. Polis: Ueber eine neue analytische Methode zur Bestimmung des Siliciums in organischen Verbindungen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

Unterzieht man die analytischen Belege der früher dargestellten organischen Siliciumverbindungen einer genaueren Betrachtung, so muss es auffallen, dass nur in ganz vereinzelten Fällen der Siliciumgehalt mit unter den analytischen Zahlen als Beweismaterial für die Existenz einer Verbindung figurirt. Die einzige Methode, das Silicium in organischen Verbindungen zu bestimmen, beschränkt sich auf solche Substanzen, welche wegen ihrer Nichtflüchtigkeit bei längerem Glühen im Platintiegel das Silicium in Gestalt von Kieselsäure hinterlassen. Bleibt hierbei eine schwarze, mit Kieselsäure durchsetzte dichte Kohle zurück, so wird diese mit Soda, welcher etwas Salpeter zugesetzt ist, im Platintiegel behufs vollständiger Oxydation des Kohlenstoffs geschmolzen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zersetzt und nach der für die Silicatanalyse üblichen Methode weiter behandelt. Diesen Weg hat z. B. Ladenburg zur Bestimmung des Siliciumgehaltes der

Silicioessigsäure, des Silicobenzoësäureanhydrids und der Tolylsiliciumsäure eingeschlagen.

Anders gestaltet sich die Sache bei solchen Verbindungen, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen; bei diesen ist die Anwendung dieser Methode ausgeschlossen. Da die von mir aufgefundenen siliciumhaltigen Körper fast alle unzersetzt flüchtig sind und die Bestimmung des Siliciumgehaltes wenigstens einiger reactionsfähigen Ausgangsproducte nicht ohne Bedeutung ist, so schien mir die Aufsuchung irgend einer analytischen Methode zur Emittelung des Siliciumgehaltes von Wichtigkeit. Zahlreiche Versuche, welche zunächst in dieser Richtung angestellt wurden — die Substanz mit dem zehnfachen Gewicht einer Mischung von 10 Theilen calcinirter Soda und 1 Theil Salpeter gemengt, in einen, geschmolzene Soda enthaltenden rothglühenden Platintiegel ganz allmählig einzutragen — misslangen, weil stets die in langen Flocken entweichende Kohle Kieselsäure enthielt. Auch das Ineinanderstellen eines kleinen, obige Mischung aus Salpeter, Soda und Substanz enthaltenden Platintiegels in einen grösseren, welcher calcinirte Soda enthielt, lieferte selbst bei sehr vorsichtigem Erhitzen keine brauchbaren Resultate, weil auch bei dieser Art des Operirens Verluste an Kieselsäure unvermeidlich waren.

Auf Vorschlag meines nur leider zu früh verstorbenen Freundes La Coste wurde eine Methode, welche der von Kjeldahl[1]) zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern angegebenen nahe steht, von mir ausprobirt und, so weit es mein Untersuchungsmaterial gestattete, in Bezug auf ihre Brauchbarkeit controllirt. Diese Methode beruht darauf, dass man die zu untersuchende Substanz in heisser, wenn nöthig rauchender Schwefelsäure löst, und hierauf allmählig eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat bis zur vollständigen Zersetzung der Substanz hinzufügt, dann scheidet sich alles Silicium in Gestalt von Kieselsäureanhydrid aus. Zur Ausführung der Bestimmung verfährt man nach meinen Erfahrungen am besten in folgender Weise:

Man löst die zu untersuchende Substanz unter Erwärmen in ca. 20 ccm Schwefelsäure, der man je nach Bedürfniss eine entsprechende Menge von rauchender Schwefelsäure zufügt und lässt dann aus einer Bürette einige Cubikcentimeter concentrirter Chamäleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Es scheidet sich zunächst ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, welcher sich durch weiteres Erhitzen unter theilweiser Bildung von Manganoxydsulfat löst, welch' letzteres sich durch seine intensiv rothe Färbung kundgiebt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von schwefel-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 366.

saurem Manganoxydul. Alsdann fügt man eine neue Menge von Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhitzt bis zur Entfärbung und setzt diese Operation so lange fort, bis die Substanz vollständig zersetzt ist. Es ist einleuchtend, dass die Zersetzung der Substanz wohl häufig in der Art verlaufen kann, dass zunächst leichtflüchtige Oxydationsproducte entstehen, welche beim Erwärmen mit den Wasserdämpfen entweichen; erstere geben dann mitunter durch ihren Geruch ein Kriterium ab, ob die Substanz ganz zersetzt ist oder nicht. Alle Kieselsäure scheidet sich bei dieser Art des Operirens als Kieselsäureanhydrid aus. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltrirt und geglüht. Die so resultirende Kieselsäure enthält stets wägbare Mengen bis zu 0.8 pCt. von Mangan, als Manganoxyduloxyd, zu deren Entfernung dieselbe mit Salzsäure schwach erwärmt wird; alsdann filtrirt man die Kieselsäure ab, wäscht aus und glüht nochmals im Platintiegel. Es ist auch mehrfach vorgekommen, das verdünnte sowohl wie concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht alles Manganoxyduloxyd zu lösen vermochte, dann ist man gezwungen, die Kieselsäure nochmals mit Soda und einigen Körnchen Salpeter nieder zu schmelzen, mit Salzsäure zu zersetzen und wie üblich zu bestimmen. Die geglühte Kieselsäure ist nunmehr ganz frei von Mangan, die mit Soda und etwas Salpeter erhaltene Schmelze bleibt vollkommen weiss. Die unten folgenden Zahlenwerthe ergeben die vollkommene Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode für die von mir untersuchten Körper. Wenn die zu analysirenden Substanzen einen relativ niedrigen Siedepunkt besitzen, bedarf die Ausführung dieser Bestimmungsmethode möglicherweise irgend einer Modification.

Substanz (Berechnet):		
Tetraphenylsilicium	Gefundene Kieselsäure	Procente Silicium
0.5930 g	0.1056 g	8.31
0.4218 »	0.0758 »	8.38
0.3236 »	0.0580 »	8.36
0.3139 »	0.0564 »	8.34
0.2952 »	0.0528 »	8.35
0.3389 »	0.0609 »	8.38
0.3130 »	0.0559 »	8.33
0.3312 »	0.0590 »	8.31
0.3163 »	0.0563 »	8.31
0.3091 »	0.0553 »	8.35
p-Tetratolylsilicium		
0.2444 g	0.0374 g	7.14
0.4104 »	0.0631 »	7.17
0.4522 »	0.0688 »	7.10

Substanz (Berechnet):		
Tetrabenzylsilicium	Gefundene Kieselsäure	Procente Silicium
0.2350 g	0.0360 g	7.15
0.4210 »	0.0645 »	7.15
0.3368 »	0.0512 »	7.13

Aachen, im April 1886.

217. A. Marquardt: Ueber einige Derivate des Tribenzylamins.

[Mittheilung aus dem organ. Labor. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

Obgleich das Tribenzylamin schon seit langer Zeit bekannt ist, so sind doch nur wenige Derivate desselben genauer untersucht. Nach der Darstellung und Untersuchung des Tribenzylarsins von Michaelis und Paetow[1]) schien mir namentlich ein näheres Studium der Additionsproducte des Tribenzylamins mit Jodalkylen und der entsprechenden Hydroxyde von Interesse zu sein. Von solchen Verbindungen ist bis jetzt nur das Tribenzyläthylammoniumjodid bekannt, welches durch Silberoxyd in Tribenzylamin und Jodäthyl (?) zerfallen soll[2]).

Tribenzylmethylammoniumjodid, $(C_7H_7)_3N.CH_3.J$.

Tribenzylamin und Jodmethyl vereinigen sich schon bei längerem Stehen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller wenn beide zusammen im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt werden. Der krystallinisch erstarrte Röhreninhalt wird mit Aether abgewaschen und der Rückstand aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Das Tribenzylmethylammoniumjodid krystallisirt dann beim Erkalten sogleich in weissen Nadeln aus, die bei 184° schmelzen.

0.2127 g Substanz gaben 0.1157 g Jodsilber, entspr. 0.0625 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	29.60	29.39 pCt.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter und in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus

[1]) Ann. Chem. 233, 60.

[2]) Beilstein, Organische Chemie 2, 950.

letzterer Lösung in Blättchen. Durch Behandlung der heissen, wässrigen Lösung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd erhält man leicht das entsprechende Hydroxyd, $(C_7H_7)_3N.CH_3.OH$, das beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade als strahlig krystallinische, stark alkalisch reagirende Masse zurückbleibt, die in Wasser zwar ziemlich leicht löslich, aber nicht zerfliesslich ist. Neutralisirt man die Lösung mit Salzsäure und fügt Platinchlorid hinzu, so entsteht ein orangefarbiger Niederschlag des Platindoppelsalzes,

$$[(C_7H_7)_3N.CH_3.Cl]_2PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.21	19.19 pCt.

Dasselbe schmilzt bei 197° und ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in heissem Wasser etwas löslich.

Beim Erhitzen schmilzt das Hydroxyd unter Zersetzung, die von lebhaftem Aufschäumen begleitet ist, zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht, in verdünnter, heisser Salzsäure bei längerem Kochen löst. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle aus, deren Eigenschaften mit denen des salzsauren Tribenzylamins übereinstimmten.

0.2907 g Substanz gaben 0.1233 g Chlorsilber, entspr. 0.03057 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.97	10.57 pCt.

Danach war also das Tribenzylmethylammoniumhydroxyd entsprechend der Gleichung zerfallen:

$$(C_7H_7)_3N.CH_3.OH = (C_7H_7)_3N + CH_3.OH.$$

Diese Zersetzung erfolgt also nicht in dem Sinne wie die des Triphenylmethylphosphoniumhydroxyds oder des Tribenzylmethylarsoniumhydroxyds; bei diesen bleibt stets das Methyl mit dem Phosphor oder Arsenatom vereinigt, während ein Phenyl oder Benzyl, hier entsprechend der allgemeinen Zersetzung derartiger Verbindungen, in Verbindung mit Wasserstoff austritt:

$$(C_6H_5)_3P.CH_3.OH = (C_6H_5)_2PCH_3O + C_6H_6.$$
$$(C_7H_7)_3As.CH_3.OH = (C_7H_7)_2AsCH_3O + C_7H_8.$$

Es würde nicht uninteressant sein, zu untersuchen, wie sich ein Triphenylmethylammoniumhydroxyd beim Erhitzen verhält; die Ausführung eines solchen Versuches habe ich aufgegeben, da sich neuerdings C. Heydrich[1]) mit der Untersuchung des Triphenylamins beschäftigt und weitere Mittheilungen über dasselbe in Aussicht gestellt hat.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 13, 2156; XIX, 758.

Erhitzt man Jodmethyl und Tribenzylamin längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so werden sämmtliche Benzyle durch Methyle ersetzt, indem Benzyljodid und Tetramethylammoniumjodid entstehen:

$$(C_7H_7)_3N + 4CH_3J = 3C_7H_7J + (CH_3)_4NJ.$$

Das Tetramethylammoniumjodid krystallisirt aus der wässrigen Lösung in langen, quadratischen Prismen und zeigte die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse, die von demselben angegeben werden.

Die Analyse ergab:

0.2096 g Substanz gaben 0.2450 g Jodsilber = 0.13237 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	63.09	63.15 pCt.

Tribenzyläthylammoniumjodid, $(C_7H_7)_3N \cdot C_2H_5 \cdot J$.

Diese schon früher von Vasca[1]) dargestellte Verbindung wurde entsprechend der vorhergehenden unter Anwendung von Jodäthyl erhalten und bildet farblose, rhombische Krystalle, die bei 190° schmelzen und in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0.2116 g Substanz gaben 0.1129 g Jodsilber, entspr. 0.06101 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	28.59	28.80 pCt.

Erhitzt man Tribenzylamin mit überschüssigem Jodäthyl auf höhere Temperatur, so entsteht Benzyljodid, und es werden, je nach der Temperatur, entweder alle oder nur einige Benzyle durch Aethyle ersetzt.

Tribenzylisopropylammoniumjodid, $(C_7H_7)_3N \cdot CH{<}^{CH_3}_{CH_3} \cdot J$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden die Componenten einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt, das Product mit Aether ausgewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Sie ist auch in heissem Wasser nur schwer löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 170°.

0.2426 g Substanz gaben 0.1250 g Jodsilber, entspr. 0.06753 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	27.79	27.83 pCt.

Normalpropyljodid verbindet sich beim Erhitzen mit Tribenzylamin nicht unverändert mit demselben, sondern es werden je nach der angewandten Temperatur Benzyltripropylammoniumjodid und Tetrapropylammoniumjodid gebildet, resp. beide Verbindungen, die nur schwer von einander zu trennen sind, neben einander.

[1]) Diese Berichte VII, 82.

Tribenzylamin und Benzylchlorid. Ein Tetrabenzylammoniumchlorid ist bis jetzt nicht mit Sicherheit dargestellt worden. Nach Brunner[1]) entsteht es vielleicht bei der Destillation von Di- oder Tribenzylamin und Umkrystallisiren des nicht flüchtigen Rückstandes aus mit Salzsäure versetztem Alkohol. Wir haben vergebens versucht, dasselbe durch Erhitzen von Tribenzylamin mit Benzylchlorid zu erhalten. Erhitzt man dieselben zusammen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so tritt keine Einwirkung ein, erhitzt man auf 150°, so wird das Benzylchlorid unter Abspaltung von Salzsäure verharzt, indem salzsaures Tribenzylamin und vorwiegend salzsaures Dibenzylamin entstehen:

$$(C_7H_7)_3N + 2HCl = (C_7H_7)_2NH_2Cl + C_7H_8.$$

Das Tribenzylamin hat also nur wenig Affinität zu Benzyl und Chlor, geringere als das Tribenzylarsin, dass sich, wenn man es in entsprechendem Verhältniss mit Benzylchlorid erhitzt, glatt mit diesem verbindet. Nur wenn man einen Ueberschuss von Benzylchlorid anwendet, spaltet sich aus letzterem Salzsäure ab, indem Toluol und Dibenzylarsintrichlorid entstehen[2]):

$$(C_7H_7)_3As + C_7H_7Cl + 2HCl = (C_7H_7)_2AsCl_3 + 2C_7H_8.$$

Trinitrotribenzylamin, $[C_7H_6(NO_2)]_3N$. Eine solche Verbindung, und zwar die der Parareihe, ist von Strakosch[3]) aus *p*-Nitrobenzylchlorid und wässrigem Ammoniak durch Erhitzen auf 100° erhalten worden. Es schien mir nicht uninteressant, die directe Nitrirung des Tribenzylamins auszuführen, die, wie Vorversuche ergaben, leicht durch Salpeterschwefelsäure bewirkt wird. Trägt man 1 Theil Tribenzylamin in ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Salpetersäure und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung ein, so erhält man eine klare Lösung, die beim Eingiessen in viel Eiswasser einen gelben Niederschlag giebt, der aus zwei Nitroverbindungen besteht, die durch Behandeln mit Alkohol getrennt werden können. Die eine derselben löst sich in Alkohol bei längerem Kochen am Rückflusskühler leicht auf und scheidet sich beim Erkalten als zähe, harzartige Masse ab, während die andere pulverförmig zurückbleibt. Durch Behandeln der beim Abdestilliren des Alkohols zurückbleibenden, harzigen Nitroverbindung mit wenig kaltem Eisessig bleibt noch von der zweiten Nitroverbindung zurück. Diese wurde aus heissem Eisessig umkrystallisirt und entsprach der Formel $(C_7H_6NO_2)_3N$.

0.1536 g Substanz gaben 18.5 ccm Stickstoff bei 24° und 746.5 mm Druck.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 151, 136.
[2]) Michaelis und Paetow, Ann. Chem. 233, 79.
[3]) Diese Berichte VI, 1056.

0.1983 g Substanz gaben 22.6 ccm Stickstoff bei 19° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
N	12.96	13.21	12.91 pCt.

Sie bildet farblose Krystalle, die bei 159° schmelzen und in Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich sind, und ist vielleicht mit der oben angeführten Verbindung von Strakosch identisch, deren Schmelzpunkt dieser zu 163° angiebt. Die als Hauptproduct bei der Nitrirung gebildete, in Alkohol leicht lösliche, harzartige Nitroverbindung konnte nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden. Sie wird in Eisessiglösung durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt, aber auch die so entstandene Base hat nur unerquickliche Eigenschaften.

218. B. Philips: Zur Kenntniss des Triphenylarsins.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

Da das Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3As$, das sich so leicht nach der Reaction von Michaelis und Reese[1]) erhalten lässt, noch wenig untersucht ist, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Michaelis einige Derivate desselben näher studirt. Das Arsin wurde in der früher beschriebenen Weise durch Einwirkung von 50 g Natrium auf ein Gemisch von 54 g Arsenchlorür und 101 g Chlorbenzol, verdünnt mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers erhalten. Die Reaction verläuft in der Regel ziemlich schnell und wird durch Zusatz von einigen Tropfen Essigesters noch beschleunigt. Jedoch empfiehlt es sich, dieselbe langsam vor sich gehen zu lassen eventuell durch Abkühlen zu mässigen, da dann stets ein reineres Arsin resp. eine bessere Ausbeute erhalten wird.

Während das Triphenylphosphin monoklin krystallisirt, bildet das Triphenylarsin, wie schon an anderer Stelle[2]) angegeben, trikline Krystalle, die mit denen des Triphenylstibins isomorph sind und den-

[1]) Ann. Chem. 229, 296.
[2]) Ann. Chem. 233, 40.

selben zum Verwechseln gleichen. In grossen durchsichtigen Krystallen wird es am besten durch Verdunsten seiner Benzollösung neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke erhalten. Das spec. Gewicht ergab sich zu 1.306.

Triphenylarsinhydroxyd, $(C_6H_5)_3As(OH)_2$. Diese schon früher von Michaelis und La Coste erhaltene Verbindung wird am einfachsten nach derselben Methode erhalten, die Michaelis und v. Soden [1]) zur Darstellung der entsprechenden Phosphorverbindung benutzt haben und zwar in folgender Ausführung: 20 g Arsin werden in etwas überschüssigem Eisessig gelöst, 14 g Brom nach und nach unter Abkühlen eingefügt und die erhaltene Lösung von Triphenylarsinbromid in concentrirte Natronlauge eingegossen. Nach längerem Kochen lässt man erkalten und erhält dann das Hydroxyd in Form eines braun gefärbten krystallinischen Kuchens, der noch bromhaltig ist. Zur Reinigung löst man in Alkohol, versetzt die Lösung mit etwas Natronlauge und verdampft auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols. Die zurückbleibende Flüssigkeit, in Wasser gegossen, liefert reines, bromfreies Triphenylarsinhydroxyd, wenn das angewandte Arsin rein war. Durch Umkrystallisiren lässt sich das Hydroxyd, falls es gefärbt sein sollte, schlecht reinigen, so dass es sich stets empfiehlt, zur Darstellung desselben ganz reines Arsin anzuwenden. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung ergaben sich mit den früheren Angaben von Michaelis und La Coste [2]) übereinstimmend. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Hydroxyds wird dasselbe glatt in Sulfid übergeführt, gleichgültig ob man eine neutrale oder ammoniakalische Lösung anwendet. Es ist dies zugleich die beste Methode zur Darstellung des Sulfids. Es unterscheidet sich hierdurch das Triphenylarsin vom Triphenylstibin, dessen Hydroxyd durch Schwefelwasserstoff zu freiem Stibin reducirt wird. Durch nascirenden Wasserstoff wird das Triphenylarsinhydroxyd leicht zu Triphenylarsin reducirt. Man bringt in die alkoholische Lösung des Hydroxyds Zinn und versetzt allmählich mit der entsprechenden Menge von Salzsäure. Beim gelinden Erwärmen erfolgt dann die Reduction unter Ausscheidung des Triphenylarsins als beim Erkalten allmählich erstarrendes Oel. Daneben erhält man eine pulverförmige Doppelverbindung von Triphenylarsin und Zinnchlorür, die in heissem Eisessig unter Zersetzung löslich ist, indem aus derselben beim Stehen Triphenylarsin krystallisirt.

---

[1]) Ann. Chem. 229, 306.

[2]) Ann. Chem. 201, 240. Mit Ausnahme der Krystallform, die die genannten Chemiker früher für »anscheinend rhombisch« hielten.

Triphenylarsinoxydnitrat, $(C_6H_5)_3As{<}^{OH}_{NO_3}$. Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man die Lösung des Triphenylarsinhydroxyds in viel Wasser mit Salzsäure versetzt und scheidet sich nach einiger Zeit in Form langer, glänzender Nadeln aus. Das bei der oben angegebenen Darstellung des Hydroxyds zuletzt erhaltene wässerige Filtrat giebt beim Zusatz von Salpetersäure reichliche Mengen dieser Verbindung. Eine Stickstoffbestimmung ergab 3.62 pCt. Stickstoff, während obige Formel 3.63 pCt. verlangt. Die Verbindung kann aus salpetersäurehaltigem Wasser unverändert umkrystallisirt werden, ist leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 84°. Auch auf Zusatz von Salzsäure entsteht in der wässrigen Lösung des Hydroxyds ein Niederschlag, der jedoch ölförmig ist und nicht erstarrt. Es ist vielleicht ein dem Nitrat entsprechendes Oxychlorid, das beim Tribenzylarsin sich leicht bildet und viel beständiger ist.

Trinitrotriphenylarsinhydroxyd, $(C_6H_4NO_2)_3AsO$.

Das Triphenylarsinhydroxyd lässt sich ganz ebenso wie die entsprechende Phosphorverbindung unter Anwendung von Salpeterschwefelsäure nitriren. Je 10 g des Hydroxyds [1]) wurden allmählich und unter guter Abkühlung mit Eis in ein Gemisch von 20 g rauchender Salpetersäure und 50 g concentrirter reiner Schwefelsäure eingetragen und die erhaltene Lösung in Eiswasser oder am besten auf Schnee gegossen. Es scheidet sich dann ein hellrother Niederschlag aus, der in der Kälte hart, bei gewöhnlicher Temperatur leicht klebrig und harzig erscheint und aus zwei isomeren Nitroverbindungen besteht, die sich durch Behandeln mit siedendem Alkohol trennen lassen. In diesem ist die harzige, intensiv roth gefärbte Verbindung löslich, während die isomere als krystallinisches, hellroth oder orangegefärbtes Pulver zurückbleibt. Die letztere wird in wenig heissem Eisessig gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und mit Alkohol versetzt. Die Nitroverbindung scheidet sich dann in noch schwach roth oder orange gefärbten, ziemlich grossen Krystallen aus, die, wenn man sie noch einigemal in gleicher Weise behandelt, fast farblos erhalten werden. Die Analyse führte zu der Formel $(C_6H_4NO_2)_3AsO$:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	47.26	47.58	—	pCt.
H	2.62	2.79	—	»
N	9.19	—	9.36	»

[1]) Es empfiehlt sich, stets ganz reines Hydroxyd anzuwenden, da ein unreines, gefärbtes Hydroxyd eine viel schlechtere Ausbeute an krystallisirter Nitroverbindung liefert.

Das Trinitrotriphenylarsinoxyd ist eine schön krystallisirende, recht beständige Verbindung, die in ganz reinem Zustande farblos ist, gewöhnlich aber eine schwach rothe Farbe besitzt. Sie schmilzt bei 254°, ist in Alkohol und in Aether nicht, in Eisessig leicht löslich, viel leichter als das Trinitrotriphenylphosphinoxyd. Beim Erhitzen im Röhrchen verpufft es mit Feuererscheinung unter Abscheidung von Kohle und von Arsen.

Die isomere Verbindung ist intensiv roth gefärbt und noch nicht in analysenreiner Form erhalten worden. Es ist bemerkenswerth, dass die Arsenverbindungen grössere Neigung zeigen, gefärbte Derivate zu liefern, als die Phosphorverbindungen; sie stehen auch in dieser Beziehung den Stickstoffverbindungen näher, als denen des Phosphors.

Triamidotriphenylarsin, $(C_6H_4NH_2)_3As$.

Es ist schon oben angeführt worden, dass das Triphenylarsinhydroxyd bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff zu Triphenylarsin reducirt wird. Danach war es vorauszusehen, dass bei der Reduction des Trinitrotriphenylarsinoxydes ein Triamidotriphenylarsin und nicht das Oxyd desselben erhalten werden würde. Die nachfolgenden Versuche, die jedoch noch nicht abgeschlossen sind und daher nur als vorläufig betrachtet werden können, haben dies bestätigt. Man führt die Reduction am besten in einer Eisessiglösung aus, indem man zu einer solchen Lösung der Nitroverbindung Zinn hinzufügt und dann allmählich concentrirte Salzsäure zusetzt. Die Reaction erfolgt unter lebhafter Wärmeentwickelung, die zuweilen ein lebhaftes Sieden der Flüssigkeit bewirkt. Es entsteht dabei zuerst ein bräunlicher, harzartiger oder pulvriger Niederschlag, der aber bei weiterem Fortschreiten der Reaction wieder verschwindet. Zuweilen scheidet sich auch ein nicht verschwindender Niederschlag aus, der aus einem Zinndoppelsalz des entstehenden Amids zu bestehen scheint. Das Ende der Reaction giebt sich dadurch zu erkennen, dass eine Probe der Flüssigkeit, in Wasser gegossen, keinen Niederschlag mehr liefert. Die gesammte Flüssigkeit wird dann in Wasser gegossen und ein Ueberschuss von concentrirter Natronlauge hinzugefügt. Dadurch wird das gebildete Amid, noch etwas zinnhaltig, als weisser, käsiger Niederschlag ausgefällt, den man gut auswäscht und dann auf dem Filter in stark verdünnter Salzsäure löst. Die Lösung wird nun durch Schwefelwasserstoff vollständig von Zinn befreit, filtrirt und auf's Neue mit Natronlauge gefällt. Der weisse Niederschlag ist das fast reine Reductionsproduct. Da sich derselbe an der Luft unter Braunfärbung leicht verändert, wird er, nach dem Auswaschen, im Vacuum neben Schwefelsäure getrocknet, in heissem Alkohol gelöst und eventuell die durch Abdestilliren stark concentrirte Lösung heiss mit Wasser ver-

setzt. Es scheidet sich dann die Base als farblose, krystallinische Masse aus. Eine Verbrennung derselben ergab die der Formel $(C_6H_4NH_2)_3As$ entsprechenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	61.68	62.0 pCt.
H	5.12	5.7 »

Das Triamidotriphenylarsin bildet eine farblose, krystallinische, leicht, namentlich in Lösung sich unter Braunfärbung verändernde Substanz, die bei etwa 176° schmilzt und in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht und in allen verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist. Das salzsaure Salz, $(C_6H_4NH_2.HCl)_3As$, hinterbleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als schwach rothgefärbte, krystallinische Masse, die in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich ist:

	Berechnet	Gefunden
Cl	23.1	22.74 pCt.

Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben, in kaltem Wasser nicht, in heissem etwas löslichen Niederschlag des Platindoppelsalzes, $[(C_6H_4NH_2.HCl)_3As]_2(PtCl_4)_3$, das nach abwechselndem Glühen im Wasserstoff und Sauerstoffstrom die entsprechende Menge von Platin hinterliess:

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.31	30.54 pCt.

Die Acetylverbindung des Triamidotriphenylarsins,

$$(C_6H_4NHC_2H_3O)_3As,$$

wird leicht durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten. In letzterem löst sich die Amidoverbindung im ersten Augenblick auf, gleich darauf scheidet sich aber die Acetylverbindung aus, die sich dann auch beim Kochen nicht mehr löst. Dieselbe ist in Alkohol sehr schwer, leichter in Eisessig löslich und schmilzt bei etwa 230°. Ein Bromderivat der Base, wahrscheinlich $(C_6H_2Br_2NH_2)_3As$ wird durch Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des salzsauren Salzes als weisser, pulveriger Niederschlag erhalten.

Aachen, im April 1886.

219. O. Fischer: Zur Kenntniss des Flavanilins. IV.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. April.)

Eine ausführliche Abhandlung über Flavanilin ist von mir in den Sitzungsberichten der kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften im Juli 1885 erschienen. Da diese Akademie-Berichte wohl Manchem schwierig zugänglich sind, erlaube ich mir das Wesentliche der dort niedergelegten neuen Erfahrungen über den interessanten Farbabkömmling hier kurz mitzutheilen.

Flavochinolin. Als primäre Base lässt sich das Flavanilin[1]) mittelst der Skraup'schen Reaction in ein methylirtes Dichinolylin überführen, bei welchem die Verbindung der beiden Chinolinmoleküle einerseits mit dem Pyridinkern, andererseits mit dem Benzolkern statt hat.

10 g Flavanilin, 5 g Nitrobenzol und 30 g Glycerin wurden allmählich mit 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt und nun das Gemenge bis zum Eintritt der ziemlich heftigen Reaction erhitzt. Nachdem die erste vehemente Einwirkung vorüber war, wurde noch ca. 3 Stunden zum gelinden Sieden erwärmt, dann mit Wasser versetzt, das Nitrobenzol durch Dampf abgetrieben und nun der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht. Hierbei scheidet sich eine dicke, schmierige Masse ab, welche sich vollständig in Salzsäure auflösen lässt. Die Reindarstellung der Base geschah nach dem von mir und Körner bei der Ueberführung des Chrysanilins in Phenylacridin eingeschlagenen Verfahren.

Die Base wurde mit Natronlauge übergossen, im Oelbade oder besser im Metallbad von Wood oder Zinn auf 300° erhitzt und nun ein kräftiger Wasserdampfstrom eingeleitet.

Es ging eine gelb gefärbte, ölig harzige Masse über. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst und schied daraus beim Erkalten kleine, glänzende Krystalle ab.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden fast farblose, schön ausgebildete Krystalle erhalten, welche rhombisch zu sein scheinen und bei 138° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2$
C	84.51	84.44 pCt.
H	5.22	5.19 »
N	10.34	10.37 »

Das Flavochinolin, wie dieser Körper heissen möge, ist eine kräftige Base, ihre Salze der Mineralsäuren, namentlich das salzsaure,

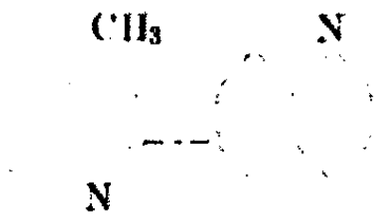
[1]) Diese Berichte XV, 1500; XVI, 68; XVII, 2625.

zeichnen sich in starker Verdünnung durch prächtige, blaue Fluorescenz aus.

Jodmethylat. Durch Erhitzen unter Druck bei 100° wird das Flavochinolin in Holzgeistlösung mit Jodmethyl in eine Monojodmethylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser, sowie auch aus verdünntem Alkohol oder Holzgeist, in feinen Nädelchen von gelblicher Farbe. Sie ist in Wasser leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{14}N_2CH_3J$
J	31.1	30.82 pCt.

Dem Flavochinolin, welches mit Rücksicht auf die natürlichen Alkaloïde manches Interesse besitzt, kann man folgendes Formelbild beilegen:



Synthese des Flavolins und des Flavanilins aus Orthoamidoacetophenon.

Orthoamidoacetophenon ist für Chinolinsynthesen ebenso gut verwendbar, wie Orthoamidobenzaldehyd, welch' letzterer nach den schönen Arbeiten von Friedlaender mit Aldehyden und Ketonen unzählbare Chinolinbasen zu liefern vermag.

Ganz ähnlich verhält sich Orthoamidoacetophenon. Mischt man letzteres in wässriger Lösung mit Aceton und Natronlauge, so erhält man ein Dimethylchinolin, welches identisch ist mit dem Producte aus Anilin und Aceton[1]) vom Siedepunkt 260—262° uncorr.

Bei Anwendung von Aldehyd oder Paraldehyd erhält man ein Methylchinolin, welches jedoch, nach den bisherigen Erfahrungen, nur in sehr minimaler Weise gebildet wird.

Sehr glatt verläuft dagegen der Process, wenn man mit höheren Ketonen operirt.

Synthese des Flavolins. Gleiche Moleküle Orthoamidoacetophenon und reines Acetophenon werden in verdünntem Alkohol gelöst, dann einige Cubikcentimeter 10procentiger Natronlauge zugefügt und nun mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Man dampft dann den meisten Alkohol ab, schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die Basen mit Salzsäure. Etwa nicht angegriffenes Acetophenon bleibt im Aether. Die salzsaure Lösung scheidet sehr bald oder nach einigem Concen-

[1]) C. Beyer, Journ. f. pract. Chemie 1885; C. Engler und P. Riehm, diese Berichte XVIII, 2245.

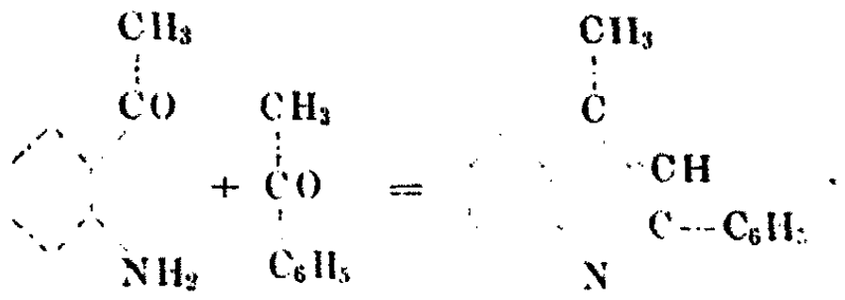
triren das in Salzsäure schwer lösliche salzsaure Salz des Flavolins ab, welches durch Umkrystallisiren aus Salzsäure vollkommen rein in langen, weissen Nadeln erhalten wurde.

Das aus dem salzsauren Salz durch Natronlauge als Oel abgeschiedene Flavolin erstarrte beim Abkühlen zu schönen, weissen Blättern oder dicken Tafeln. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn wurden blendend weisse, dicke Tafeln erhalten, welche zuweilen wie Würfel aussehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 64—65° gefunden, ist also vollkommen gleich dem Schmelzpunkt des Flavolins aus Acetanilid.

Das synthetisch erhaltene Flavolin gab ein Platinsalz, welches ebenfalls vollkommen mit dem früher beschriebenen Salz übereinstimmte.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	22.8	22.95 pCt.

Diese Flavolinsynthese, welche vollkommen glatt verläuft, zeigt, dass die früher geäusserte Ansicht über diese Base die richtige ist.



d. h. α-Phenyl-γ-lepidin.

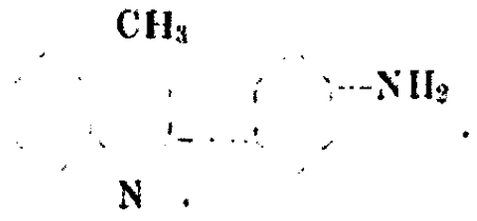
Synthese des Flavanilins. Auf Grund der Bildung von Flavanilin aus Orthoamidoacetophenon, welches, wie Besthorn und ich l. c. zeigten, bei 250° mit Chlorzink erhitzt, kleine Mengen von Flavanilin bildet, hielten wir damals das letztere vorläufig für Orthoamidophenyl-γ-lepidin. Diese Ansicht ist nach unserer neuen Synthese des Flavanilins dahin zu modificiren, dass letzteres kein Ortho-, sondern ein Paraderivat ist. Bei der Bildung des Farbstoffes aus Orthoamidoacetophenon, die, wie bemerkt, erst bei 250° eintritt, scheint ein Theil des letzteren in die Paraverbindung umgelagert zu werden.

Gleiche Moleküle Orthoamidoacetophenon und Paramidoacetophenon wurden, mit etwa dem gleichen Gewicht Chlorzink gemengt, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbstoffbildung beginnt schon bei 40—50°, eine vollständige Umsetzung wird jedoch erst bei 90 bis 100° erreicht.

Nach mehrstündigem Erhitzen ist die gelbe Masse zähe geworden. Man kocht nun mit Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugefügt hat, aus und versetzt mit concentrirter Kochsalzlösung. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde mit Salzlösung gewaschen, dann abermals

in heissem Wasser gelöst und mit etwas Chlornatrium versetzt. Die concentrirte Lösung schied reichlich prächtige, gelbrothe Krystalle mit bläulichem Oberflächenschimmer ab, die durchaus mit salzsaurem Flavanilin identisch sind. Beim ersten Versuch wurde aus 1 g des Gemisches aus Ortho- und Paramidoacetophenon ca. ½ g des krystallisirten Farbstoffes gewonnen.

Demgemäss ist das Flavanilin α-Paramidophenyl-γ-lepidin.



Ich halte nach den jetzt vorliegenden Resultaten die Frage nach der Constitution des Flavanilins und seiner Abkömmlinge für abgeschlossen.

Zum Schluss möchte ich hier noch einige Bemerkungen über das Verhalten des Flavanilins gegen Reductionsmittel anknüpfen.

Wie schon früher mehrfach hervorgehoben, besitzt dieser Farbstoff solchen Reagentien, wie Zinn und Salzsäure, oder Zink und Salzsäure, gegenüber eine grosse Beständigkeit. Ich habe öfters kleine Quantitäten des Farbstoffes stundenlang mit Zinn und Salzsäure reducirt, ohne dass es mir gelang, wie bei den meisten Chinolinbasen, 4 Wasserstoffatome zu addiren. Nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff konnte stets der grösste Theil des Flavanilins unverändert wiedergewonnen werden.

Dagegen gelingt die Reduction dieses Farbstoffes sowie des Flavenols und Flavolins mit Natrium und Alkohol.

Wird Flavanilin, in absolutem Alkohol gelöst, mit Natrium reducirt, so wird eine Base gebildet, deren Salze ungefärbt sind. Flavolin geht bei dieser Behandlung in eine, wie es scheint, flüssige Base über, deren salzsaures Salz sehr leicht löslich ist, aus der concentrirten Lösung in farblosen, warzenförmigen Krystallen anschiesst und in wässriger Lösung mit Natriumnitrit ein krystallisirbares Nitrosamin liefert.

220. O. Fischer und C. A. Kohn: Ueber einige Derivate des B1-Oxychinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. April.)

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Untersuchungen über B1-Oxychinolin, welche in diesen Berichten von Bedall und O. Fischer [1]), sowie von O. Fischer und Renouf [2]) veröffentlicht sind. Die Arbeit hatte hauptsächlich den Zweck, einen Beitrag zu dem eigenthümlichen Verhalten zu liefern, welches den Ammoniumbasen der Chinolinreihe eine besondere Stellung in der Wissenschaft anweist.

Während die Ammoniumverbindungen des Chinolins von den quaternären Basen der fetten und meisten aromatischen Verbindungen sich scharf unterscheiden, zeigen die Ammoniumverbindungen der reducirten Chinolinabkömmlinge ein normales Verhalten. Das von Feer und Königs [3]) untersuchte Kairolinjodmethylat verhält sich durchaus wie die gewöhnlichen Ammoniumverbindungen. Wir fanden, dass auch die Jodalkyladditionsproducte des Oxychinolins sich normal verhalten, indem dieselben Ammoniumbasen liefern, die sich in nichts von den quaternären Verbindungen, deren Kenntniss man hauptsächlich A. W. Hofmann verdankt, unterscheiden.

Nur insofern wird die Behandlung der zu beschreibenden Verbindungen etwas complicirt, als die Jodalkylderivate des Kairins oder analog zusammengesetzter Körper mit freiem Hydroxyl im Benzolkern durch Erhitzen mit Aetzkali sich umlagern in tertiäre Alkyloxyderivate, indem die Alkylradicale, ähnlich wie bei den Additionsproducten von Alkyljodiden an Dimethylamidophenol [4]), vom Stickstoff zum Hydroxyl wandern. So fand Griess bekanntlich, dass Trimethylphenolammonium durch Destillation den Methyläther des Dimethylamidophenols giebt. Griess drückt diese Umwandlung folgendermaassen aus:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\ \vdots\\ N(CH_3)_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\ \\ N(CH_3)_2.\end{cases}$$

Während aber eine solche Wanderung des Methyls von Ammonium-quaternärem Stickstoff zum Phenolhydroxyl bei den Versuchen von Griess nur in demselben Benzolkern statthat, zeigen unsere

[1]) Diese Berichte XIV, 442, 1366. 2570; XVI, 712.
[2]) Diese Berichte XVII, 755.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2388.
[4]) Griess, diese Berichte XIII, 246 und 647.

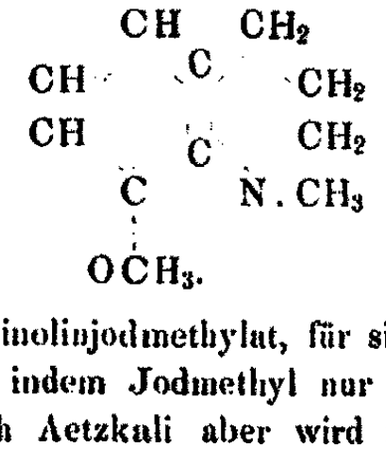
Versuche, dass die Alkylgruppen auch an das in einem anderen Ringe befindliche Hydroxyl zu wandern vermögen.

Oxyhydromethylchinolinjodmethylat, $C_{10}H_{13}NO.CH_3J$.

Oxyhydromethylchinolin, welches aus dem salzsauren Salze beim Fällen mit kohlensaurem Natron gewonnen wurde, löst man in Holzgeist und erhitzt diese Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von Jodmethyl während $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Entfernen des Holzgeistes und des überschüssigen Jodmethyls bleibt das Jodmethylat als eine krystallinische Masse zurück. Beim einmaligen Umkrystallisiren aus Holzgeist unter Zusatz von etwas Thierkohle wird es ganz rein in Form von weissen, zolllangen Prismen erhalten, die bei 215—216° schmelzen. In Wasser sind sie leicht löslich, in Holzgeist und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich. Aether fällt die Verbindung aus der alkoholischen oder Holzgeistlösung in feinen, weissen Prismen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO.CH_3J$
J	41.51	41.64 pCt.

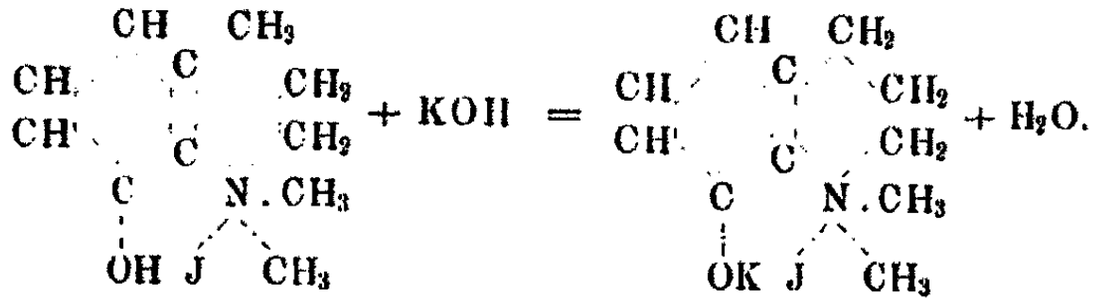
Methoxyhydromethylchinolin.

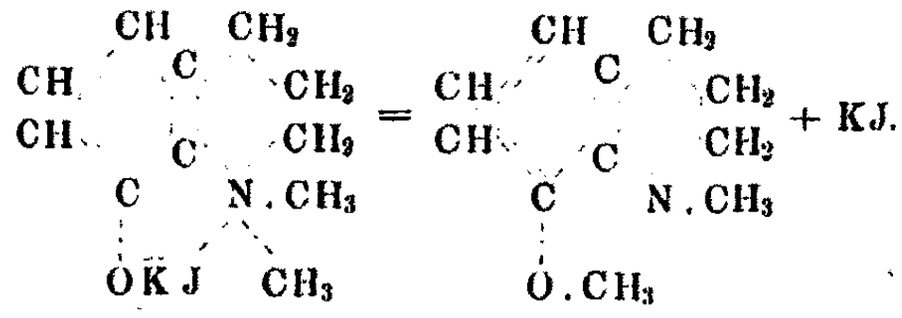


Oxyhydromethylchinolinjodmethylat, für sich erhitzt, destillirt fast vollständig unzersetzt, indem Jodmethyl nur in geringer Menge abgespalten wird. Durch Aetzkali aber wird ihm das Jod entzogen, wobei unter einer Atomumlagerung das Methoxyhydromethylchinolin sich bildet. Man verfährt am zweckmässigsten folgendermaassen: 10 g Oxyhydromethylchinolinjodmethylat werden mit 20 g Aetzkali innig gemischt und das Ganze in einer Retorte erhitzt. Nach kurzem Erwärmen schon tritt die Reaction ein, indem sich das Gemisch in zwei Schichten theilt, von denen die obere ölig ist und bei weiterem Erhitzen vollständig überdestillirt. Das Destillat wird zur Reinigung mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung gewaschen und über Aetzkali getrocknet. Nach dem Entfernen des Aethers bleibt das Product als ein hellgelbes Oel zurück, welches bei 256—258° (uncorr.) unzersetzt destillirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$
C	74.16	74.58 pCt.
H	8.48	8.47 »

Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. des angewandten Jodmethylats. Die Bildung eines Methyläthers des Oxyhydromethylchinolins aus Oxyhydromethylchinolinjodmethylat lässt sich in der Weise erklären, dass zuerst das Kalisalz von dem Jodmethylat entsteht, welches dann Jodkalium abspaltet, während die Methylgruppe die Stelle des austretenden Kaliums einnimmt, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

1. 

2. 

Von den Salzen dieser Base sind folgende zu erwähnen:

Das Platindoppelsalz scheidet sich in gelben Prismen aus beim Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base. In warmem Wasser ist es leicht löslich, ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 199° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$
Pt	25.58	25.47 pCt.

Das saure schwefelsaure Salz bildet weisse Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Man gewinnt es am besten beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{15}NO)H_2SO_4$
S	11.81	11.64 pCt.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich. Man erhält es in Form von kleinen Prismen, wenn man zu einer alkoholischen Lösung der Base concentrirte Salzsäure zusetzt und diese Lösung längere Zeit über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum stehen lässt.

Das Methoxyhydromethylchinolin zeigt folgende Reactionen: Mit Natriumnitrit in schwach saurer Lösung entsteht eine carminrothe Färbung. Nach dem Stehen scheidet sich ein gelber Farbstoff aus. Eisenchlorid erzeugt in einer verdünnten schwefelsauren Lösung der Base eine rosarothe Färbung, Ferrocyankalium einen weissen, voluminösen Niederschlag.

Um nachzuweisen, dass die oben beschriebene Verbindung in der That einen Methyläther des Oxyhydromethylchinolins darstellt, wurde sie direct aus Oxyhydromethylchinolin gewonnen.

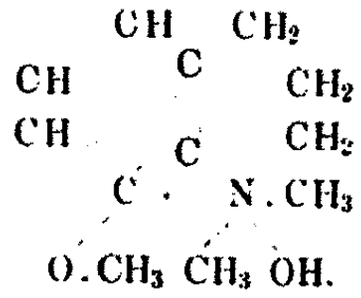
Am zweckmässigsten geht man von dem Natronsalze desselben aus. Beim Lösen der Base in Natronlauge scheidet sich dieses Salz nach kurzem Stehen krystallinisch ab. Es wurde auf einem Thonteller getrocknet und mit Holzgeist und Jodmethyl im Rohr auf 130° einige Stunden erhitzt. Das Product erwies sich als vollständig identisch mit dem aus dem Oxyhydromethylchinolinjodmethylat erhaltenen Methoxyhydromethylchinolin. Es siedete bei 256—258° und gab die charakteristischen Reactionen mit Natriumnitrit, Ferrocyankalium und Eisenchlorid, sowie das in gelben Prismen krystallisirende Platinsalz vom Schmelzpunkt 199°. Nebenbei entsteht in geringer Menge das Jodmethylat von Methoxyhydromethylchinolin.

Methoxyhydromethylchinolinjodmethylat, $C_{11}H_{15}NO.CH_3J$.

Methoxyhydromethylchinolin addirt leicht Jodmethyl unter ähnlichen Bedingungen, wie das Oxyhydromethylchinolin. Das Jodmethylat ist in Wasser, Alkohol, Holzgeist und Chloroform leicht löslich. Aus Holzgeist erhält man es in langen, weissen Prismen vom Schmelzpunkt 175°, die schon bei 173° erweichen. Beim Erhitzen mit Aetzkali destillirt es unzersetzt über. (Schmelzpunkt 175°.)

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO.CH_3J$
J	39.63	39.81 pCt.

Methoxyhydrodimethylchinoliumhydroxyd.



Beim Behandeln der obigen Verbindung mit feuchtem Silberoxyd wird ihr alles Jod entzogen unter Bildung der entsprechenden Ammoniumbase. Engt man die jodfreie Lösung bei gelinder Wasserbadtemperatur ein, dann bleibt nach weiterem Concentriren im Exsiccator eine krystallinische Masse zurück, die aus der Ammoniumbase und dem kohlensauren Salze derselben besteht. Die Ammoniumbase ist äusserst hygroskopisch, reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus seinen Salzen und zieht mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft an. Krystallisirt man den obigen krystallinischen Rückstand aus Wasser um, dann entsteht beim Eindampfen an der Luft das

kohlensaure Salz in gut ausgebildeten Krystallen. In Alkohol und Holzgeist ist die Ammoniumbase sehr leicht löslich, in Aether, Chloroform und Benzol unlöslich. Mit Salzsäure und Platinchlorid bildet sie ein hübsches, in langen, gelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz, welches zu der Analyse angewandt wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{15}NO.CH_3.Cl)_2PtCl_4$
C	36.39	36.39 pCt.
H	4.78	4.55 »
Pt	24.34	24.57 »

Das Salz ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Diese Ammoniumbase zeigt beim Erhitzen ein ganz normales Verhalten. Eine concentrirte, wässerige Lösung der frisch bereiteten Base wurde in einem mit vorliegendem Kühler versehenen Kolben im Oelbade erhitzt. Von 100—130° destillirte mit dem Wasser ein Oel über, welches sich leicht als Methoxyhydromethylchinolin identificiren liess. Der Rückstand im Kolben bestand nur aus dieser Base, welche bei 256—258° vollständig überdestillirte und das charakteristische Platinsalz (Schmelzpunkt 199°), sowie die schon angegebenen Reactionen gab.

Die Ammonidmbase spaltet sich also beim Erhitzen glatt in Methoxyhydromethylchinolin und Methylalkohol. Der geringen Menge wegen liess sich der Holzgeist nicht mit Sicherheit nachweisen.

Oxyhydroäthylchinolinjodäthylat, $C_{11}H_{15}NO.C_2H_5J$.

Oxyhydroäthylchinolin, mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, giebt das Jodäthylat, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 160° bildet. Es ist in Alkohol und Holzgeist etwas leichter löslich als die entsprechende Methylverbindung.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO.C_2H_5J$
J	38.00	38.14 pCt.

Beim Behandeln dieser Verbindung mit Aetzkali wurde das schon von O. Fischer[1]) beschriebene Aethoxyhydroäthylchinolin erhalten.

Die Reaction verläuft genau so wie bei dem Oxyhydromethylchinolinjodmethylat, indem sich das Aethylkairin als ein bald erstarrendes Oel in der Vorlage sammelt. Der Siedepunkt lag bei 269—271° (uncorr.), auch gab es das charakteristische, in gelben Prismen krystallisirende Pikrat.

[1]) Diese Berichte XVII, 755.

Aethoxyhydroäthylchinolinjodäthylat, $C_{13}H_{19}NO . C_2H_5J$.

Dieses wird ähnlich den anderen Jodalkylverbindungen dargestellt. Es ist in Wasser, Alkohol und Holzgeist sehr leicht löslich. Uebergiesst man die alkoholische Lösung mit Aether, so scheidet sich das Jodäthylat in langen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 136—137° ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{19}NO . C_2H_5J$
J	35.44	35.18 pCt.

Aethoxyhydrodiäthylchinoliumhydroxyd, $C_{13}H_{19}NO . C_2H_5OH$.

Das Jodäthylat des Aethylkairins lässt sich mit feuchtem Silberoxyd in die entsprechende Ammoniumbase überführen, die ähnliche Eigenschaften wie die Methylverbindung zeigt. Sie ist ebenso hygroskopisch und zieht Kohlensäure mit derselben Begierde aus der Luft an. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein in kurzen, orangegelben Prismen krystallisirendes Salz. Dasselbe enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 183° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{19}NO . C_2H_5 . Cl)_2PtCl_4$
Pt	22.46	22.23 pCt.

Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung dieser Ammoniumbase destillirte von 100—130° neben Wasser etwas Aethylkairin über; der Rückstand bestand völlig aus demselben. Er siedete bei 269—271° und gab das charakteristische Pikrat in gelben Prismen. Das Destillat wurde angesäuert und wieder destillirt, aber es liess sich keine Spur von Alkohol mittelst der Jodoformreaction im Destillat nachweisen. Es scheint also, dass bei dieser Spaltung der Alkohol in Aethylen und Wasser weiter zerlegt wird, was bei der Zersetzung von Tetraäthylammoniumhydroxyd bekanntlich der Fall ist.

Oxyhydromethylchinolinbenzylchlorid, $C_{10}H_{13}NO . C_7H_7Cl$.

Um nachzuweisen, ob es bei der Einwirkung von Aetzkali auf die Jodalkyladditionsproducte des Kairins die addirte Aethylgruppe ist, die sich umlagert, wurde versucht, das Benzylchloridadditionsproduct des Oxyhydromethylchinolins darzustellen. Leider gelang es nicht diese Verbindung im reinen Zustande darzustellen. Bei dem Erhitzen von Oxyhydromethylchinolin und Benzylchlorid im Rohre auf 170—180° gewinnt man eine roth gefärbte Masse, woraus man das Additionsproduct nur in sehr geringer Menge in Form von kleinen, farblosen Prismen erhalten kann. Mischt man den festen Röhreninhalt mit Aetzkali, dann tritt beim Erwärmen eine ähnliche Reaction ein, wie es bei Kairinjodmethylat und Jodäthylat der Fall ist, indem ein gelbes Oel überdestillirt, welches in der Nähe von 300° siedet. Dasselbe erwies sich als eine starke Base und gab mit Platinchlorid ein schwer lösliches, amorphes Salz, welches aber, wegen der geringen Menge der Base,

nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Obschon diese Resultate keine befriedigenden sind, so stellt es sich doch als ziemlich sicher heraus, dass man es hier mit einem Benzyläther von Oxyhydromethylchinolin zu thun hat, also dass es die addirte Gruppe ist, die an der Atomumlagerung theilnimmt.

Ein Methyläther von Oxyhydrobenzylchinolin würde kaum stark basische Eigenschaften zeigen. Ferner wurde beim Erhitzen von dem Natronsalz von Oxyhydromethylchinolin mit Benzylchlorid ein Oel vom Siedepunkt 300—325° gewonnen, das ebenfalls ein schwer lösliches, amorphes Platindoppelsalz gab, also mit der aus dem Additionsproducte gewonnenen Base identisch zu sein scheint.

Bei Gelegenheit der vorhergehenden Versuche wurde das bisher unbekannte Acetylkairin, sowie die Einwirkung von Aethylenbromid auf Oxyhydrochinolin und die Nitrirung von Aethylkairin untersucht.

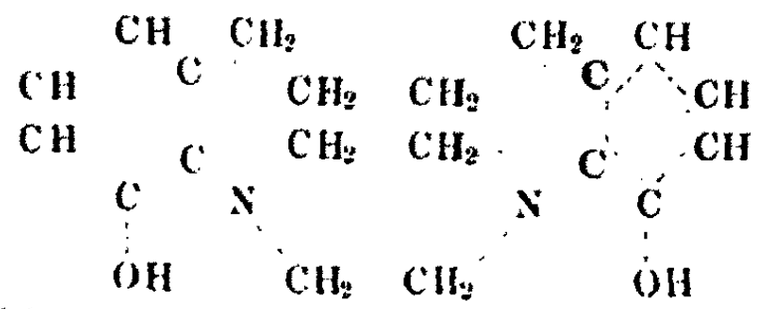
Acet-oxyhydroäthylchinolin (Acetylkairin).

$C_{11}H_{14}N(O \cdot C_2H_3O)$.

Man erhitzt Oxyhydroäthylchinolin mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid während etwa 3 Stunden und giesst die Reactionsmasse langsam und unter Abkühlung in Wasser ein. Beim Zusatz von Natronlauge, oder beim längeren Stehen, scheidet sich das Acetylkairin krystallinisch ab. Es ist in Wasser völlig unlöslich und lässt sich leicht rein erhalten, indem man es in kaltem Alkohol löst und aus dieser Lösung mittelst Wasser ausfällt. In Aether ist es sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken Prismen, die bei 63—64° schmelzen. In Gegenwart von Säuren oder Alkalien wird die Verbindung leicht in ihre Componenten gespalten. Die alkoholische Lösung der Base zersetzt sich schon beim Stehen an der Luft.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}NO \cdot C_2H_3O$
C	70.82	71.23 pCt.
H	7.82	7.76 »

Hier sei noch bemerkt, dass Benzoylchlorid sehr leicht auf Kairin einwirkt unter Bildung des Benzoyläthers, einer in Aether und Alkohol leicht löslichen, nicht mehr basischen Verbindung, die äusserst leicht in ihre Componenten zerfällt.



Zwei Moleküle Oxyhydrochinolin, welches nach den Angaben von

Bedall und O. Fischer [1]) aus Oxychinolin gewonnen war, wurden mit einem Molekül Aethylenbromid auf 150° sechs Stunden im geschlossenen Rohre erhitzt. Das bromwasserstoffsaure Salz der neuen Verbindung scheidet sich als eine krystallinische Masse im Rohre ab und lässt sich leicht aus warmem Holzgeist umkrystallisiren. Man erhält es so in Form von kleinen Krystallkörnern, die beim Waschen mit Alkohol von etwas beigemengtem Farbstoff befreit werden können. Löst man das so gereinigte Salz in Holzgeist auf — in Wasser, sowie in Alkohol ist es sehr schwer löslich — so fällt auf Zusatz von kohlensaurem Natrium die freie Base in Form eines weissen Niederschlages aus. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol lässt sich das Product leicht von Oxyhydrochinolin trennen und wird in kleinen, seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 233° erhalten.

Dieselben sind in Alkohol, Holzgeist und Ligroin nur in der Siedehitze, in Chloroform und Benzol dagegen in der Kälte löslich. In Wasser, sowie in wässerigen Alkalien sind sie vollständig unlöslich, und die Gegenwart der Oxygruppen liess sich nur in der Art nachweisen, dass man die Base mit Alkohol übergoss und erwärmte, bis sie zum Theil in Lösung gegangen war; setzt man jetzt ein paar Tropfen Natronlauge hinzu, so geht die Base sofort in Lösung, indem sich das Natronsalz nach einigen Minuten krystallinisch abscheidet. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber die wässerige Lösung zerlegt sich sofort unter Abscheidung der unveränderten Base.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$
C	73.96	74.07 pCt.
H	7.43	7.41 »

Wie die sauren Eigenschaften, so werden auch die basischen Eigenschaften dieser Verbindung bei dem Zusammentreten der zwei Chinolinkerne bedeutend abgeschwächt. In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Oxyhydroäthylenchinolin erst beim Erwärmen; mit Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure vermag es keine Salze zu bilden.

Das salzsaure Salz erhält man am besten, indem man die Base in Chloroform löst und zu dieser Lösung eine gleiche Menge Alkohol und dann concentrirte Salzsäure hinzufügt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Salz in kleinen, farblosen Prismen aus, die in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich sind. In Holzgeist sind sie leicht löslich. Setzt man zu der chloroform-alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als ein schwach roth gefärbtes, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Salz aus. Auf ähnlichem Wege, wie das salzsaure Salz, lässt sich ein

[1]) Diese Berichte XIV, 1366.

saures schwefelsaures Salz gewinnen. Dieses ist in Wasser leicht löslich und fein krystallinisch. Beim längeren Stehen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Salz allmählich unter Abscheidung der freien Base, beim Erwärmen derselben viel schneller. Die Gegenwart von verdünnten Säuren verhindert diese Zersetzung vollständig.

Das Oxyhydroäthylenchinolin zeigt viele charakteristische Reactionen. Natriumnitrit erzeugt in der schwach sauren Lösung einen gelben Niederschlag. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung; setzt man mehr hinzu, so wird die Lösung braunroth. Mit Eisenvitriol nimmt die alkoholische Lösung eine prachtvolle violette Farbe an. In der schwach sauren Lösung giebt Ferrocyankalium einen weissen, voluminösen Niederschlag. Mit concentrirter Salpetersäure nimmt die Base eine carminrothe Färbung an, die beim Stehen gelb wird.

Hrn. Prof. Filehne verdanken wir einige physiologische Versuche mit diesem Körper. Er besitzt eine Kairin-ähnliche, antipyretische Wirkung, die aber weit weniger kräftiger ist, als die des Kairins selbst, was der schwachen Basicität des Oxyhydroäthylenchinolins wohl zuzuschreiben ist. Das saure schwefelsaure Salz wurde angewandt.

Dinitroäthoxyhydroäthylchinolin, $C_{13}H_{17}NO(NO_2)_2$.

Das Aethylkairin lässt sich leicht nitriren, indem sofort zwei Nitrogruppen, wie es bei Oxychinolin auch der Fall ist[1]), eintreten.

Man löst die Base in concentrirter Schwefelsäure und setzt diese Lösung tropfenweise zu der berechneten Menge Salpeter, ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die Reaction ist eine sehr mässige, indem das Ganze nur wenig warm wird. Das Reactionsproduct giesst man in Wasser ein und fällt das Dinitroäthylkairin mit Natronlauge aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 76—77° bildet. Es ist noch basisch und löst sich in concentrirten Säuren leicht auf.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO(NO_2)_2$
N	14.54	14.24 pCt.

Unter ähnlichen Bedingungen erhielten Feer und Königs[2]) aus Hydromethylchinolin ein Mononitroproduct, so dass die grössere Reactionsfähigkeit des Aethylkairins mit der Gegenwart der Methoxygruppe zusammenhängt.

[1]) Bedall, Inaug.-Dissert., München.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2388.

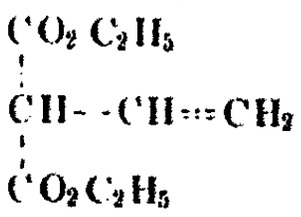
221. W. H. Perkin (junior): Ueber die Trimethylendicarbonsäure (1, 1).

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

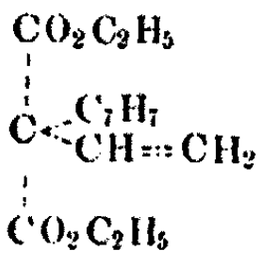
(Eingegangen am 20. April.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich gezeigt, dass der Trimethylendicarbonsäureäther beim Behandeln mit Benzylchlorid und Natriumäthylat vollständig unangegriffen bleibt.

Nach diesem Versuch war es sehr unwahrscheinlich, dass dieser Aether die von Fittig[2]) vorgeschlagene Formel



besitzen konnte, da ein solcher Aether bei der Behandlung mit Natriumäthylat und Benzylchlorid, analog der Entstehung des Benzylmethylmalonsäureäthers[3]) aus dem Methylmalonsäureäther einen Benzylvinylmalonsäureäther



liefern sollte.

Vor kurzer Zeit[4]) haben Fittig und Marburg an der Stichhaltigkeit dieses Beweises der Constitution der Trimethylendicarbonsäure gezweifelt, weil ich bei meinen Versuchen den Trimethylendicarbonsäureäther zuerst mit Benzylchlorid mischte und darauf mit Natriumäthylat versetzte.

Um allen Zweifel über diesen Punkt zu beseitigen, habe ich das Experiment wiederholt, und es diesmal nach der von Fittig und Marburg vorgeschlagenen Methode angestellt.

Zu einer Lösung von 1.8 g Natrium in 20 g absolutem Alkohol wurden unter vorsichtiger Abkühlung 14 g Trimethylendicarbonsäureäther und dann nach etwa 2 Minuten 9.5 g Benzylchlorid hinzugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach etwa einer Stunde reagirte das Gemisch neutral. Hierauf wurde Wasser zugegeben, das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt,

[1]) Diese Berichte XVIII, 1734, vergl. Journ. chem. Soc. 1885, 1, 820.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 25.
[3]) Conrad Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 177.
[4]) Diese Berichte XVIII, 3414.

und dann fractionirt. Bis auf einen ganz kleinen Rückstand ging Alles zwischen 175—220° über, es hatte sich also offenbar kein Benzylvinylmalonsäureäther gebildet.

Die Fraction 175—220° gab bei der Verseifung mit alkoholischem Kali, neben viel Trimethylendicarbonsäure, die dem angewandten Benzylchlorid fast entsprechende Menge Benzyläther.

Es ist bei diesem Versuch offenbar einerlei, ob man zu dem Trimethylendicarbonsäureäther zuerst das Benzylchlorid und dann das Natriumäthylat hinzusetzt, oder die Reaction wie oben angegeben ausführt.

Ganz andere Resultate erhielt ich, entgegen den Erfahrungen von Fittig und Marburg[1]), beim Behandeln eines Gemisches von Methylmalonsäureäther und Benzylchlorid mit Natriumäthylat.

Neben wenig Benzyläther bildete sich nach diesem Verfahren eine bedeutende Quantität von Benzylmethylmalonsäureäther, während nach Fittig und Marburg nur Benzyläther entstehen sollte.

Auch ist die Behauptung Fittig und Marburg's, dass ich bei meinen theoretischen Ableitungen sehr grosses Gewicht darauf legte, dass die Vinaconsäure (Trimethylendicarbonsäure) sich nicht mit Brom vereinige, unrichtig. Man weis nach den Versuchen von Freund[2]), dass das Trimethylen selbst, wenn auch nur sehr langsam, sich doch mit Brom vereinigt unter Bildung von Trimethylenbromid. Es war mir also sehr schwer verständlich, dass die Trimethylendicarbonsäure gegen Brom so beständig sein sollte.

Als ich die Lösung der Säure in Chloroform mit Brom 14 Tage, allerdings im Dunkeln, stehen liess, konnte ich keine Veränderung wahrnehmen, und beim Verdunsten der Lösung erhielt ich beinahe die ganze Menge Säure unverändert zurück.

Hr. Röder[3]) in seiner Abhandlung über die Vinaconsäure bestätigt diese Beobachtung in willkommener Weise. Auch Fittig[4]) selbst in seinen theoretischen Ableitungen über die Constitution der Vinaconsäure nimmt an, dass diese Säure von Brom bei gewöhnlicher Temperatur entweder gar nicht oder nur sehr langsam angegriffen wird.

Jetzt aber, da es Fittig und Marburg gelungen ist, beim Behandeln dieser Säure im Tageslicht mit Brom ein Dibromderivat von der Formel $C_3H_4Br_2{<}^{COOH}_{COOH}$ zu erhalten, stimmen die Eigenschaften der Trimethylendicarbonsäure mit denen des Trimethylens selbst vollkommen überein. Die weitere Untersuchung dieser Dibromsäure muss

[1]) Diese Berichte XVIII, 3414.
[2]) Monatshefte 1882, 625.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 227, 18.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 227, 29.

endgültig entscheiden, ob die Vinaconsäure eine Vinylmalonsäure ist oder nicht. Im ersteren Fall muss die Dibromsäure die Formel

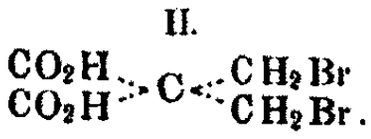


besitzen. Ist aber die Säure durch Sprengung des Trimethylenringes entstanden, so wird ihre Constitution durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden:

I.



II.



Ein weiterer Beweis auf chemischem Wege für die Richtigkeit der Auffassung dieser Säure als Trimethylendicarbonsäure ist von Hrn. Prof. Franchimont[1]) gebracht worden. Dieser Forscher hat gefunden, dass, wenn man die monosubstituirten Malonsäuren mit der wirklichen Salpetersäure behandelt, dieselben zersetzt werden unter Entwickelung von genau zwei Molekülen Kohlensäure. Die disubstituirten Malonsäuren dagegen werden absolut nicht angegriffen.

Hr. Prof. Franchimont hatte die Güte, diese interessanten Versuche auf die Trimethylen- und Tetramethylendicarbonsäure auszudehnen. Er fand, dass diese Säuren sich genau wie disubstituirte Malonsäuren verhalten. Selbst nach 10tägiger Berührung mit der Salpetersäure hatte sich keine Blase von Kohlensäure entwickelt und nach dem Extrahiren mit Aether gelang es ihm, fast die ganze Menge Säure unverändert wiederzugewinnen.

Schliesslich zeigen auch die physikalischen Eigenschaften der Trimethylendicarbonsäure sehr deutlich, dass sie kaum eine Vinylmalonsäure sein kann, sondern eine gesättigte Säure ist. Hr. Dr. J. H. Gladstone hatte die Güte, den Trimethylendicarbonsäureäther optisch zu untersuchen. Er theilte mir darüber Folgendes mit:

»Die Ergebnisse meiner Untersuchungen des Trimethylendicarbonsäureäthers sprechen sehr dafür, dass derselbe als gesättigter Körper aufzufassen ist.

Die folgenden sind die Resultate meiner Messungen bei 7°:

Specifisches Gewicht = 1.0708.

Lichtbrechungsvermögen	für	A	= 1.4351	(7° C.),
»	»	D	= 1.4399	» »
»	»	H	= 1.4554	» »
specifische Refraction	»	A	= 0.4063	» »
» Dispersion	»		= 0.0190	» »
Brechungsäquivalent	»	A	= 75.57	» »

[1]) Recueil des Travaux chimiques 1885, 398 u. 399.

Der berechnete Brechungsäquivalent eines gesättigten Körpers von der Formel $C_9H_{14}O_4$ ist 75.6.

Ferner sollte, nach Analogie, die specifische Dispersion eines solchen gesättigten Körpers etwa 0.0190.

Wenn der Aether dagegen nur ein paar doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthält, so würde die Dispersion bis 0.0240 oder 0.0250 gesteigert werden.«

Die magnetische Circular-Polarisation des Trimethylendicarbonsäureäthers, welche mein Vater bestimmt hat, bestätigt in willkommener Weise die Resultate Gladstone's, wie aus Folgendem ersichtlich:

Specifisches Gewicht des Trimethylendicarbonsäureäthers:

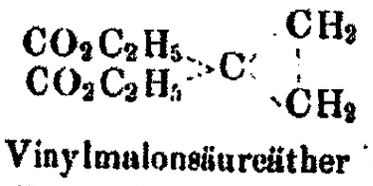
$$d \cdot \frac{15^0}{15^0} = 1.06455\,,$$

$$d \cdot \frac{25^0}{25^0} = 1.05657\,.$$

Magnetische Rotation:

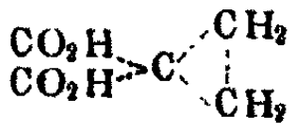
t	Spec. Rotation.	Mol.-Rotation.
17°	0.9454	9.191
17.5	0.9439	9.180
18	0.9436	9.181
18.5	0.9389	9.138
14.4	0.9416	9.136
14.4	0.9443	9.162
14.4	0.9465	9.183
14.8	0.9435	9.157
Mittel 16.1	0.9434	9.166

Die berechnete Molekular-Rotation eines gesättigten Körpers von der Formel



wäre 8.842, während Vinylmalonsäureäther die Molekular-Rotation 10.258 haben würde. Die gefundenen Zahlen zeigen also deutlich, dass der Körper kein Vinylmalonsäureäther ist.

Durch diese Untersuchungen ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass die Trimethylendicarbonsäure (1.1) wirklich die Formel



besitzt.

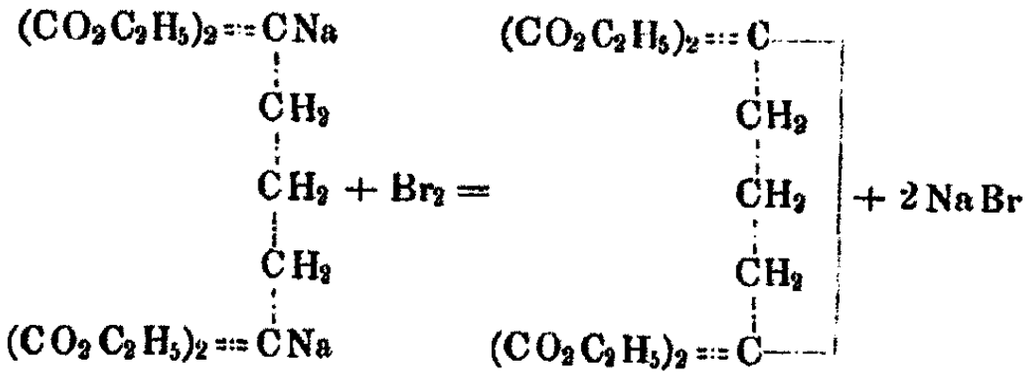
Hoffentlich wird es mir später gelingen, die wirkliche Vinylmalonsäure darzustellen, um dann einen directen Vergleich derselben mit der Trimethylendicarbonsäure zu ermöglichen.

222. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureäther.

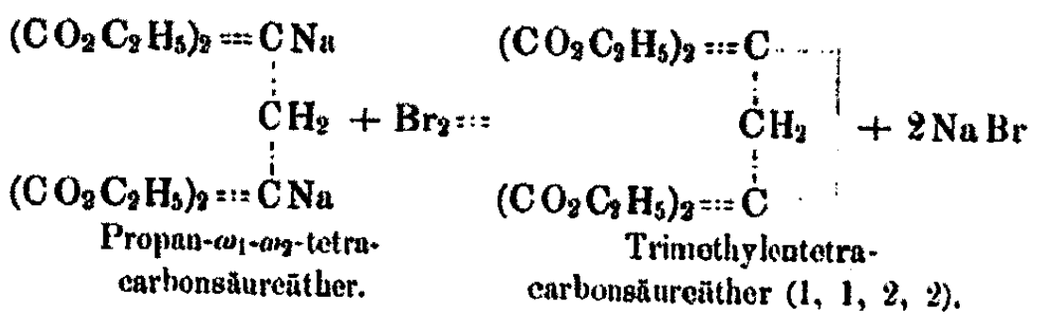
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. April.)

Vor kurzer Zeit[1]) habe ich gezeigt, dass, wenn man die Dinatriumverbindung des Pentan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäureäthers mit Brom behandelt, unter Austritt von Bromnatrium der Aether der Tetracarbonsäure des Pentamethylens entsteht nach folgender Gleichung:



Bei einer so glatten Synthese, wie diese, kann man kaum annehmen, dass die Reaction in anderem Sinne verläuft, z. B. unter Bildung ungesättigter Verbindungen, und es war daher von Interesse zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, in ähnlicher Weise Verbindungen des Tetramethylens und des Trimethylens darzustellen. Besonders wäre es interessant eine Synthese von Trimethylenverbindungen zu finden, welche die Bildung von Vinylderivaten ausschliessen würde. Um eine solche Synthese zu bewerkstelligen, musste man die Dinatriumverbindung eines Propan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäureäthers mit Brom behandeln:



Propan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäureäther.

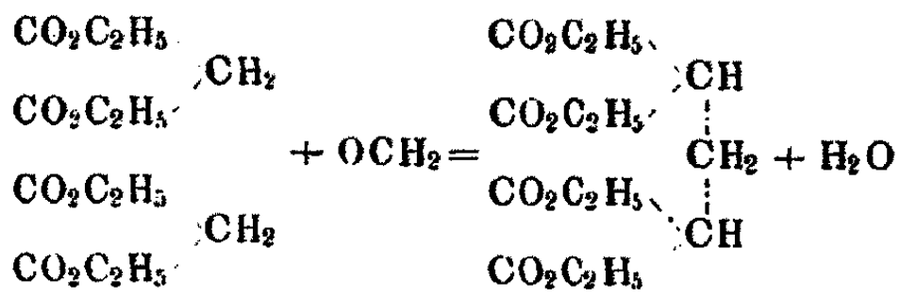
Trimethylentetracarbonsäureäther (1, 1, 2, 2).

Dieser Trimethylentetracarbonsäureäther würde dann durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in die von Conrad und Guthzeit[2]) durch die Einwirkung von α-β-Dibrompropionsäureäther auf Natriummalonsäureäther dargestellte Trimethylendicarbonsäure (1, 2) übergeführt werden. Wenn auch die glatte Synthese von Trimethylen-

[1]) Diese Berichte XVIII, 3246.

[2]) Diese Berichte XVII, 1185.

derivaten nach dieser Reaction noch nicht bewerkstelligt werden konnte, so möchte ich doch die Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft schon jetzt mittheilen, um mir dieses Arbeitsgebiet zu reserviren. Der für diese Untersuchung nöthige Propantetracarbonsäureäther wurde nach der schönen Methode von Claisen und Komnenos[1]) durch Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureäther dargestellt.



Um diesen Aether darzustellen, werden 30 g Malonsäureäther, 5 g Paraformaldehyd[2]) (Trioxymethylen) und 45 g Essigsäureanhydrid etwa zwei Tage lang auf 120 — 140° erhitzt. Nach dem Abdestilliren von Essigsäure und unverändertem Essigsäureanhydrid steigt das Thermometer rasch bis auf 190°, zwischen welcher Temperatur und 250° etwa 12 g übergehen[3]). Der über 250° siedende Rückstand, welcher das Hauptproduct der Reaction enthält, wird dann weiter im Vacuum fractionirt. Unter einem Druck von 100 mm geht schon bei der ersten Destillation fast alles zwischen 220—240° über, und nach mehrmaligem Fractioniren wurde ein farbloses Oel erhalten, welches constant bei 240—241° (100 mm) überging und folgende Zahlen bei der Analyse gab:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 218, 145.

[2]) Das bei diesen Versuchen angewandte Trioxymethylen verdanke ich der Liberalität des Hrn. Dr. Loew.

[3]) Diese niedrige Fraction dürfte ausser etwas unverändertem Malonsäureäther den Methylenmalonsäureäther $(CO_2C_2H_5)_2{=}C{=}CH_2$ enthalten, ein Körper, welcher wegen seiner Isomerie mit dem Fumarsäureäther und Malonsäureäther von einigem Interesse wäre. Ich habe diesen Körper mit Bestimmtheit noch nicht isoliren können. Einmal, als ich Malonsäureäther mit einem Ueberschuss von Formaldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzte und das Product bei möglichst niedriger Temperatur (im Vacuum) fractionirte, erhielt ich eine kleine Quantität eines Oeles, welches bei gewöhnlichem Druck bei etwa 208—212° überdestillirte und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Ber. f. $(CO_2C_2H_5)_2{=}C{=}CH_2$		Gefunden
C	55.81	55.40 pCt.
H	6.98	7.31 »

Ob dieser Aether in der That der gewünschte Methylenmalonsäureäther war, müssen weitere Versuche bestätigen.

Berechnet für $(CO_2C_2H_5)_2{=}{=}CH{-}{-}{-}CH_2{-}{-}{-}CH{=}{=}(CO_2C_2H_5)_2$		Gefunden I.	II.
C	54.22	53.93	54.07 pCt.
H	7.23	7.17	7.45 »

Dieser Körper ist daher Propan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäureäther.

Dieser Aether bildet ein sehr dickes, farbloses, schwach riechendes Oel, welches in reinem Zustande bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt flüchtig ist.

Kocht man diesen Aether mit alkoholischem Kali etwa 3 Stunden am Rückflusskühler, so wird er leicht verseift. Zur Isolirung der freien Säure wurde das Ganze auf dem Wasserbad eingedampft, die zurückbleibende, halbfeste Masse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann so lange mit reinem Aether extrahirt, bis eine Probe der ätherischen Lösung beim Verdunsten nur wenig Säure hinterliess (etwa 20mal).

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und die zurückbleibende dicke, ölige Säure so lange auf 200—220° erhitzt, bis die heftige Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Es blieb ein dunkelbraunes Oel zurück, welches beim Stehen nur wenige Krystalle absetzte und bei der Destillation sich zum grössten Theile zersetzte.

Um es zu reinigen, wurde es durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure ätherificirt und dann der so erhaltene stark bräunlich gefärbte Aether fractionirt. Es ging fast alles zwischen 220—240° als ein farbloses Oel über, welches, da es beim Verseifen mit alkoholischem Kali Glutarsäure lieferte, unzweifelhaft Glutarsäureäther (Sdp. 236°) war. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmolz bei 96—98° (Glutarsäure bei 97.5°) und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $\begin{matrix} CH_2{-}{-}{-}CO_2H \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CH_2{-}{-}{-}CO_2H \end{matrix}$

		Gefunden
C	45.45	45.50 pCt.
H	6.06	6.10 »

Diese Glutarsäure entsteht aus der durch Verseifung des Aethers zuerst gebildeten Propantetracarbonsäure durch Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH{<}{<}^{CO_2H}_{CO_2H} \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CH{<}{<}^{CO_2H}_{CO_2H} \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2{-}{-}{-}CO_2H \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CH_2{-}{-}{-}CO_2H \end{matrix} + 2CO_2$$

Propan-ω_1-ω_2-tetracarbonsäure. Glutarsäure.

Giebt man zu der ätherischen Lösung des Propantetracarbonsäureäthers (2 Mol.) Natriumäthylat hinzu, so fällt nach kurzer Zeit eine dicke, voluminöse Natriumverbindung aus, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum folgende, mit der Formel $C_{15}H_{22}Na_2O_8$ annähernd übereinstimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden
Na	12.23	12.85 pCt.

Behandelt man die in Aether suspendirte Natriumverbindung mit Jod, so verschwindet zuerst die Farbe des letzteren augenblicklich, sobald aber etwa ein Atom Jod eingetragen worden ist, tritt Entfärbung selbst beim Erwärmen nicht mehr ein.

Wendet man dagegen Brom statt Jod an, so wird bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit genau ein Molekül desselben verbraucht.

Um nun das Product dieser Reaction zu untersuchen, wurde das Ganze mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben und eingedampft. Es blieb ein farbloses, sehr dickes Oel zurück, welches zunächst mit alkoholischem Kali verseift wurde.

Zur Isolirung der gebildeten Säuren wurde das Product auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salpetersäure genau neutralisirt. Auf Zusatz von Bleiacetat wurde das Bleisalz der Säure gefällt, welches nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde.

Die von dem Schwefelblei abfiltrirte wässrige Lösung hinterliess beim Verdunsten einen farblosen Syrup, welcher zunächst so lange auf 180—200° erhitzt wurde, bis die Kohlensäureentwickelung beendigt war. Der dunkelgefärbte Rückstand wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und wieder eingedampft, wobei ein nur wenig gefärbtes Oel zurückblieb, welches nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum keine Neigung zum Erstarren zeigte.

Diese rohe Säure wurde dann durch Ueberführung in das Silbersalz und Behandlung desselben mit Jodäthyl in den Aethyläther umgewandelt [1]).

Das so erhaltene Oel wurde dann im Vacuum (40 mm) destillirt. Es ging eine kleine Quantität eines farblosen Oeles über, während bei weitem der grösste Theil als ein nicht unzersetzt destillirendes Oel in der Retorte zurückblieb.

Das Destillat wurde nochmals bei gewöhnlichem Drucke fractionirt und der zwischen 220—250° übergehende Theil mit alkoholischem Kali verseift.

[1]) Nicht mit Alkohol und Salzsäure, da durch diese Behandlung der Trimethylenring möglicher Weise gesprengt werden konnte.

Nach dem Eindampfen, Ansäuern mit Salzsäure und mehrmaligem Extrahiren mit Aether wurde eine ölige Säure erhalten, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum Theil erstarrte.

Die Krystalle wurden durch Ausbreiten auf einem Thonteller von der Mutterlauge befreit, und konnten dann durch Auswaschen mit kleinen Quantitäten von Aether farblos erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurden sie in wenig Wasser gelöst, aus welcher Lösung die Säure beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in farblosen, bei 132—134° schmelzenden Nadeln auskrystallisirte. Prof. Conrad hatte die Güte, mir ein schönes Präparat seiner bei 137° schmelzenden Trimethylendicarbonsäure (1. 2) zu übersenden, und ein Vergleich dieser Säure mit der von mir erhaltenen zeigte, dass diese beiden Säuren in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit einander besitzen. Beide geben beim Erwärmen mit Resorcin und Schwefelsäure die Fluoresceinreaction in prachtvollster Weise.

Leider ist die Ausbeute an dieser Säure aus dem Propantetracarbonsäureäther so gering, dass es bis jetzt nicht möglich war, die Identität derselben mit der Trimethylendicarbonsäure (1. 2) festzustellen. Eine Analyse des Silbersalzes gab indessen die folgenden mit der Formel $CH_2\begin{cases}CH\cdots COOAg\\CH\cdots COOAg\end{cases}$ annähernd übereinstimmenden Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Ag	62.79	62.25 pCt.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

223. V. v. Richter: Ueber den sogenannten kritischen Druck der festen Substanzen.

(Eingegangen am 24. April.)

Die nachstehenden Darlegungen beanspruchen nicht etwas völlig neues zu bringen; sie dürften aber geeignet sein zur Verdeutlichung der Erscheinung der Nichtschmelzbarkeit beizutragen.

Bekanntlich vermögen schmelzbare, feste Körper, wie das von Lothar Meyer am Jod nachgewiesen wurde, beim Erhitzen nicht mehr zu schmelzen, wenn sie sich unter einem gewissen geringeren Druck befinden. Carnelley, der diese Erscheinung auch am Eise nachwies, hat die Ansicht ausgesprochen, dass dieselbe durch ein besonderes Naturgesetz bedingt sei; er bezeichnete den zur Schmelzung nöthigen Minimaldruck als »kritischen Druck« und definirte denselben

als denjenigen äusseren Druck »unterhalb dessen keine Wärmezufuhr im Stande ist, die Substanz zu schmelzen« [1]).

Nach O. Pettersson ist der kritische Druck einer Substanz derjenige äussere Druck, »bei welchem der Kochpunkt der flüssigen Substanz mit dem Schmelzpunkt des festen Stoffes zusammenfällt« [2]).

Es dürfte wohl meist schwer fallen, aus diesen Definitionen sich eine klare Vorstellung über die Bedingungen und Ursachen der Erscheinung des Nichtschmelzens zu bilden. Eine solche ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Eine Flüssigkeit kann als solche nur bestehen, wenn der auf ihr lastende Druck grösser ist als die Spannkraft ihrer Dämpfe bei der gegebenen Temperatur; ist der Druck kleiner, so besteht die Substanz nur in Dampfform. Befindet sich nun ein schmelzbarer, fester Körper unter einem geringeren Druck als demjenigen, welcher der Dampftension bei der Schmelztemperatur entspricht, so kann derselbe beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern muss direct in den gasförmigen Zustand übergehen.

Die Erscheinung des directen Verdampfens eines festen Körpers, ohne dass er zuvor schmilzt, tritt also dann ein, wenn der auf ihm lastende Druck kleiner ist als seine Dampftension bei der Schmelztemperatur. Der sogenannte kritische Druck entspricht mithin dieser Dampftension, welche als die Schmelzpunkttension bezeichnet werden kann. Da nun der Ausdruck kritischer Druck schon eine bestimmte Bedeutung besitzt, indem er nach Andrews und van der Waals den der kritischen Temperatur entsprechenden Druck bezeichnet, so ist es angezeigt, denselben Ausdruck nicht noch für eine ganz andere Erscheinungsart anzuwenden. Vielmehr dürfte der sogenannte kritische Druck von Carnelley einfach als die Schmelzpunkttension einer Substanz zu bezeichnen sein.

Wenn die Schmelzpunkttension einer Substanz grösser ist als der gewöhnliche Atmosphärendruck, so ist dieselbe nur unter erhöhtem Druck schmelzbar. Solche Substanzen sind Arsen, Arsentrioxyd, Perchloräthan; ferner auch Kohlendioxyd. Die Dampftension des Kohlendioxydes beträgt bei seiner Schmelztemperatur (— 65°) gegen 3 Atmosphären; feste Kohlensäure kann mithin unter einem geringeren Druck nicht flüssig werden, sondern muss direct in den gasförmigen Zustand übergehen. Es erklärt sich hieraus ferner die häufig befremdende Erscheinung, dass flüssige Kohlensäure beim Austritt aus einem sie enthaltenden Gefässe sogleich fest oder gasförmig wird. Gewöhnlich heisst es, dass durch die rasche Verdampfung der flüssigen Kohlensäure soviel Wärme entzogen wird, dass sie erstarrt; die wahre Ursache

---

[1]) Vergl. diese Berichte XIII, 1833.

[2]) Diese Berichte XIII, 2143.

des sofortigen völligen Erstarrens liegt aber in der Verminderung des Druckes unter die Schmelzpunkttension.

Bei denjenigen Substanzen, deren Schmelzpunkttension kleiner ist als der Atmosphärendruck, kann die Erscheinung der Nichtschmelzbarkeit durch Verminderung des Druckes unter ihre Schmelzpunkttension hervorgerufen werden. Die Tension des Wassers oder Eises bei 0^0 beträgt 4.6 mm; mithin ist Eis, wie das Carnelley gezeigt hat, unter einem geringeren Druck nicht schmelzbar. Ebenso ist auch für alle anderen Substanzen der Maximaldruck durch die Schmelzpunkttension gegeben. So beträgt nach Regnault die Tension des Benzols bei 5^0 (seiner Schmelztemperatur) 35.6 mm; mithin kann festes Benzol unterhalb dieses Druckes auch beim raschesten Erhitzen nicht schmelzen. Der Versuch bestätigte völlig diesen Schluss. Da derselbe wegen der geringeren Evacuirung sich leichter ausführen lässt als beim Eisen, da ferner das Benzol in Folge seiner weit geringeren Schmelzwärme sonst rasch schmilzt, so ist dieser Versuch besonders zur Demonstrirung der Erscheinung der Nichtschmelzbarkeit geeignet. Zur Ausführung desselben nimmt man eine starkwandige, am unteren Ende zugeschmolzene, kurze Glasröhre, die mittelst einer seitlich angeschmolzenen Zweigröhre mit der Wasserluftpumpe verbunden ist. In die Röhre giesst man einige Kubikcentimeter Benzol, schliesst die obere Oeffnung derselben mit einem ein Thermometer haltenden Kork, bringt das Benzol zum Erstarren und evacuirt die Röhre mittelst der Wasserluftpumpe. So lange die Verdünnung unterhalb 35.6 mm Quecksilberdruck gehalten wird, gelingt es nicht durch Erwärmen das feste Benzol zu schmelzen. Bei sehr starkem Erhitzen des Glasrohres mit der Gasflamme tritt gewöhnlich Schmelzung ein; alsdann ist aber gleichzeitig auch der Druck über 35.6 mm gestiegen. Um das zu vermeiden, schaltet man zwischen die evacuirende Röhre und die Wasserluftpumpe ein Vacuumreservoir ein, bestehend aus einer tubulirten Glaskugel von etwa 300 ccm Inhalt, welche von aussen mit Eis gekühlt wird. Mittelst dieser Vorrichtung lässt sich die durch die Schmelzpunkttension bedingte Nichtschmelzbarkeit des Benzols in anschaulichster Weise als Vorlesungsversuch demonstriren.

Eine andere von Carnelley angeregte Frage betrifft die Temperatur, bis zu welcher ein fester Körper erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen. Alle Versuche haben, entgegen der ersten Annahme, ergeben, dass es nicht möglich ist, auch bei Drucken unterhalb der Schmelzpunkttension den festen Körper über seine Schmelztemperatur zu erhitzen [1]). Dagegen hält es O. Pettersson immerhin für theoretisch möglich, das z. B. Eis eine höhere Temperatur wie 0^0 annehmen

[1]) Vergl. Carnelley, Journ. chem. soc. 1882, 322.

könne [1]). Es scheint mir, dass der Grund, weshalb es nicht gelingt, einen festen Körper über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, häufig nicht präcis genug hervorgehoben wird. Derselbe liegt darin, dass, wie bei Flüssigkeiten, so auch bei festen Körpern, einer jeden Temperatur eine bestimmte Dampftension entspricht, und umgekehrt einem gegebenen Druck eine bestimmte Temperatur entspricht, über welche der Körper nicht erhitzt werden kann. So wurden beim Queeksilberchlorid $HgCl_2$, mit der Schmelzpunkttension von 420 mm, folgende correspondirende Drucke und Temperaturen gefunden: bei 20 mm 200°, bei 130 mm 240°, bei 250 mm 265°, bei 370 mm 270°. Ebenso für Jod, dessen Schmelzpunkttension gegen 90 mm beträgt: bei 20 mm 85°, bei 30 mm 90°, bei 75 mm 110°. Diese Zahlen sind nur angenäherte und sollen nur zeigen, dass jedem Drucke eine bestimmte Temperatur entspricht. Mithin können feste Körper bei niederen Drucken nicht einmal bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden, sondern nur bis zu der Temperatur, welche der gegebenen Dampfspannung entspricht.

---

224. V. v. Richter: Ueber die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol. Darstellung von Paranitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 24. April.)

In meiner früheren Mittheilung berichtete ich über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol [2]). Die grosse Leichtigkeit, mit welcher nach der Reaction von Etard Aldehyde gebildet werden, liess es angezeigt sein, Versuche zur Darstellung von Ortho- und Paranitrobenzaldehyd aus den entsprechenden Nitrotoluolen anzustellen, da ein praktisches Verfahren zur Gewinnung dieser Körper ein grosses Interesse gewährt, indem bekanntlich der erstere Körper nach Baeyer und Drewsen zur Darstellung von Indigo, der Paranitrobenzaldehyd aber nach O. Fischer zur Gewinnung von Rosanilinen und namentlich von Hexamethylrosanilin geeignet ist.

Die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol ist schon von Etard untersucht worden; er erhielt aber hierbei ganz andere Resultate, als bei den homologen Benzolen.

Während die letzteren in Aldehyde umgewandelt werden, gewann Etard aus gewöhnlichem Nitrotoluol (dem Gemenge der Isomeren) nach

[1]) Diese Berichte XIV, 1372.
[2]) Diese Berichte XVII, 1931.

einem etwas modificirten Verfahren einen Körper $C_7H_8(NO_2)O_2$, den er als ein Nitrotoluchinon auffasst[1]). In gleicher Weise erhielt er aus Nitrobenzol einen sehr ähnlichen Körper, den er für Nitrobenzochinon, $C_6H_3(NO_2)O_2$, hält.

Eine Wiederholung dieser Versuche ergab mir, dass man aus Paranitrotoluol durch Einwirkung von Chromylchlorid in der gewöhnlichen Weise leicht und in fast theoretischer Menge Paranitrobenzaldehyd gewinnt, so dass dies Verfahren zur technischen Darstellung dieses Körpers dienen kann. Ebenso entsteht aus Orthonitrotoluol, aber nur in geringer Menge, Orthonitrobenzaldehyd und Orthonitrobenzoësäure. Dagegen konnte in keiner Weise die Bildung von Nitrochinonen wahrgenommen werden, so dass die Existenz dieser Körper, welche nach den Angaben von Etard der Paranitrobenzoësäure ganz ähnlich sind, noch fraglich erscheint.

Darstellung von Paranitrobenzaldehyd.

Dieselbe geschieht am besten in folgender Weise. Man löst je 20 g Paranitrotoluol in 80 — 100 g Schwefelkohlenstoff, fügt 45 g Chromylchlorid hinzu und lässt einige Tage stehen. Bei Anwendung grösserer Mengen von Nitrotoluol muss man das Chromylchlorid allmählich in mehreren Portionen hinzufügen, da sonst eine sehr stürmische Reaction eintritt und die Masse verkohlt. Beim Stehen des Gemenges scheidet sich nach einiger Zeit die Verbindung von *p*-Nitrotoluol mit Chromylchlorid, $C_6H_4(NO_2).CH_3.2CrO_2Cl_2$, als ein dunkelbraunes Pulver aus. Die Bildung desselben findet nur allmählich statt, wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nicht vollständig. Nach zweitägigem Stehen saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit etwas Schwefelkohlenstoff. Aus dem noch unverändertes Chromylchlorid enthaltenden Filtrat kann man durch längeres Stehenlassen und Erwärmen noch eine weitere Menge der Doppelverbindung gewinnen.

Der abgesaugte Niederschlag der Doppelverbindung wird in Wasser eingetragen, wobei er unter Bildung von Chromoxydsalz und Abscheidung von Paranitrobenzaldehyd umgesetzt wird. Letzterer wird durch Kochen mit Wasser vom Schwefelkohlenstoff befreit und dann aus Wasser umkrystallisirt oder mittelst Natriumbisulfitlösung gereinigt. Derselbe enthält geringe Mengen Paranitrobenzoësäure, von der er durch Digeriren mit Sodalösung befreit werden kann. Man gewinnt so 60 — 70 pCt. vom angewandten Paranitrotoluol an Paranitrobenzaldehyd.

Der so dargestellte Körper schmolz bei 107° und zeigte alle Eigenschaften des Paranitrobenzaldehyds. Mit Dimethylanilin gab er

[1]) Ann. chim. phys. [5] 22, 275.

ein Condensationsproduct, aus welchem nach O. Fischer durch Reduction und nachherige Oxydation Tetramethylrosanilin gewonnen wurde. Es wurden dann weiter Versuche zur Nitrirung desselben angestellt, um so den Dinitrobenzaldehyd, $C_6H_3(NO_2)_2.CHO$ (1, 2, 4 — CHO in 1) und daraus eventuell Dinitroindigo zu gewinnen. Indessen findet durch rauchende Salpetersäure keine Nitrirung, sondern beim Erwärmen nur Oxydation zu Paranitrobenzoësäure statt.

Auch durch Salpeterschwefelsäure oder ein Gemenge von Schwefelsäure mit Salpeter erfolgte beim Erwärmen auf 130° nur Oxydation zu Paranitrobenzoësäure.

Ebenso gelang es nicht, den Dinitrobenzaldehyd aus Dinitrotoluol mittelst Chromylchlorid zu gewinnen, da hierbei keine Einwirkung stattfindet.

Ebenso wie Paranitrotoluol verbindet sich auch reines Orthonitrotoluol mit Chromylchlorid in ganz gleicher Weise zu einer dunkelbraunen Verbindung, welche jedoch beim Behandeln mit Wasser grösstentheils wieder in ihre Componenten gespalten wird. Die wässrige Lösung enthält neben Chromsäure auch etwas Chromoxydsalz. Durch Fällen mit Sodalösung, Concentriren des Filtrates und Versetzen mit Salzsäure wird aus derselben eine Säure abgeschieden, die sich durch den Schmelzpunkt von 145° und den intensiv süssen Geschmack als Orthonitrobenzoësäure charakterisirt. Das in Wasser unlösliche Oel besteht grösstentheils aus regenerirtem Orthonitrotoluol, enthält aber auch etwas Orthonitrobenzaldehyd, das an der Indigoreaction erkannt wurde und auch mittelst Natriumbisulfitlösung abgeschieden werden konnte.

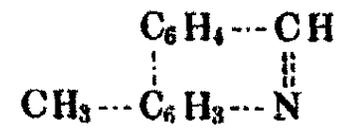
Vielfach modificirte Versuche ergaben stets nur eine geringe Ausbeute an Orthonitrobenzaldehyd.

Wie schon erwähnt, hat Etard aus Nitrotoluol durch Einwirkung von Chromylchlorid bei einer Temperatur von 150—170° einen Körper $C_8H_7(NO_2)O_2$ erhalten, der bei 237° schmilzt, sich leicht in Alkalien löst und den er für ein Nitrotoluchinon hält. Bei einer Wiederholung dieses Versuches mit reinem Paranitrotoluol konnte ich nur Paranitrobenzoësäure gewinnen, welche dieselbe Zusammensetzung und ganz ähnliche Eigenschaften besitzt. Dagegen konnte ich aus reinem Nitrobenzol keinen analogen Körper erhalten, während Etard ein bei 232° schmelzendes, in Alkalien lösliches Nitrochinon enthielt. Es wäre daher sehr erwünscht, wenn Herr Etard nähere Angaben über die Darstellung seiner Nitrochinone und ihre unterscheidenden Eigenschaften machen würde.

225. Amé Pictet: Ueber α-Phenylindol.

(Eingegangen am 24. April.)

Vor ungefähr 4 Jahren theilte Etard[1]) mit, dass das Benzyliden-*o*-toluidin beim Durchleiten durch eine glühende Röhre sich einerseits in Benzonitril und Toluol, andererseits in Wasserstoff und eine Base, $C_{14}H_{11}N$, zersetzt. Diesen letzten Körper nannte er Methylphenanthridin, indem er ihn als ein Methylphenanthren auffasste, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Atom Stickstoff ersetzt sei:

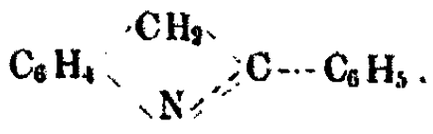


Die Verbindung würde also nach Etard durch Condensation zwischen den beiden Phenylresten des Benzyliden-*o*-toluidins entstehen.

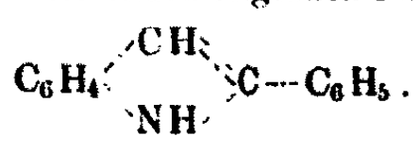
Ist diese Auffassung richtig, so sollte das Benzylidenanilin unter denselben Bedingungen das Phenanthridin selbst liefern. Dies ist aber nicht der Fall, wie schon Hr. Prof. Graebe[2]) gelegentlich seiner Synthese des Acridins aus *o*-Tolylanilin gezeigt hat. Wird der Dampf des Benzylidenanilins durch eine glühende Röhre geleitet, so bekommt man nur Benzol, Benzonitril, Anilin und unverändertes Benzylidenanilin.

Ebenso wenig liefert Benzyliden-*p*-toluidin eine dem Methylphenanthridrin analoge Base[3]).

Unter diesen Umständen lag die Vermuthung nahe, dass das in der Orthostellung sich befindende Methyl eine Rolle in der oben erwähnten Condensation spielt und dass sich eine dem Methylketol oder α-Methylindol ähnliche Verbindung bilde, in der an Stelle des Methyls sich Phenyl befindet, entsprechend einer der beiden folgenden Formeln:



I.



II.

Um dies zu prüfen, habe ich versucht, denselben Körper, den Etard aus Benzyliden-*o*-toluidin erhielt, nach der Synthese darzustellen, die Baeyer und Jackson[4]) zur Auffindung des Methylketols geführt hatte. Es musste an Stelle des von diesen Chemikern benutzten Nitrophenylacetons ein nitrirtes Desoxybenzoïn angewandt werden.

---

[1]) Compt. rend. 95, 730. — Diese Berichte XV, 2917.

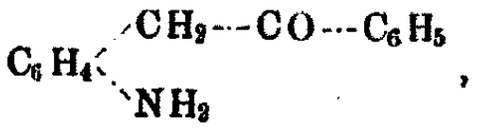
[2]) Diese Berichte XVII, 1370.

[3]) Benzyliden-*p*-toluidin siedet bei 326°, Benzyliden-*o*-toluidin bei 316.5°. (Thermometer ganz im Dampf, Barometerstand 723 mm.)

[4]) Diese Berichte XIII, 187 und XIV, 879.

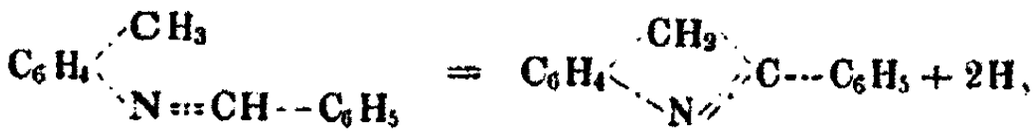
Das Desoxybenzoïn wurde nach der Vorschrift von Graebe und Bungener[1]) durch Behandlung eines Gemisches von Phenylessigsäurechlorid und Benzol mit Chloraluminium dargestellt. Diese Operation liefert eine fast quantitative Ausbeute, so dass sie als die beste Darstellungsmethode dieses Körpers empfohlen werden kann. Das Desoxybenzoïn wurde dann unter Eiskühlung in 4 Theile rauchender Salpetersäure eingetragen und die Lösung in Wasser gegossen, wobei die gebildeten Producte sich als öliger Niederschlag abschieden. Dieselben wurden abgetrennt und mit Aether behandelt. Es blieb ein weisses Pulver, welches noch untersucht werden soll, ungelöst, während aus der ätherischen Lösung nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein Oel erhalten wurde, das zum grössten Theil aus *o*-Nitrodesoxybenzoïn besteht. Dieses Oel wurde direct mit Ammoniak und Zinkstaub versetzt, wobei bald in der Kälte eine heftige Reaction eintrat. Nachdem dieselbe aufgehört hatte, wurde das Ganze mit Aether ausgezogen und dann die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Als der Aether nachher abdestillirt wurde, blieb eine Substanz zurück, welche mit dem Körper aus Benzylidentoluidin vollkommen identisch ist.

Nach der Entstehung dieser Verbindung aus dem unbeständigen *o*-Amidodesoxybenzoïn:



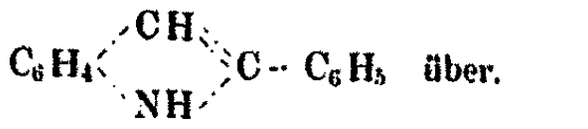
durch Abspaltung von Wasser, kann ihr nur eine der beiden oben gegebenen Formeln zukommen. Ihre vollkommene Analogie, sowohl in den Eigenschaften als in der Bildungsweise, mit dem Methylketol, in welchem die Existenz der Imidogruppe von Baeyer und Jackson bewiesen worden ist, lässt die Formel II als wahrscheinlicher erscheinen. Zwar ist es mir noch nicht gelungen, ein Acetylderivat zu erhalten, doch scheint mir dies kein Beweis gegen Formel II zu sein, denn bekanntlich lassen sich das Indol und das Methylketol, welche doch eine basischere Natur besitzen als der in Rede stehende Körper, ungemein schwer acetyliren.

Die pyrogene Condensation des Benzyliden-*o*-toluidins erfolgt also nicht, wie Etard meinte, zwischen den beiden Phenylresten, sondern zwischen dem Methyl und der CH-Gruppe. Es bildet sich offenbar zuerst nach folgender Gleichung ein Körper, dem die Formel I zukommt:



[1]) Diese Berichte XII, 1079.

und dieser geht dann in die stabilere Form



über.

Die Darstellung des Phenylindols aus dem Benzyliden-*o*-toluidin ist sehr einfach. Das letztere wird durch eine zur schwachen Rothgluth erhitzte Glasröhre geleitet und die übergegangene, hellbraune, halbfeste Masse der Destillation unterworfen. Es gehen zuerst Toluol und Benzonitril über, dann eine kleine Menge eines im Kühler erstarrenden Körpers, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 209° krystallisirt. Nachher steigt das Thermometer rasch bis über 300°. Alles was alsdann überdestillirt, wird in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Phenylindol in farblosen Blättchen aus. In der Mutterlauge bleibt ein Oel zurück, welches noch untersucht werden soll. Die Ausbeute an Phenylindol beträgt 30 pCt. des angewandten Benzylidentoluidins.

Das *α*-Phenylindol stellt, aus verdünntem Alkohol oder besser aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, farblose Blättchen dar, die bei 187° schmelzen, über 360° sieden und leicht sublimiren. Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und löst sich wenig in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Sein Geruch erinnert an denjenigen des Indols, ist aber mehr aromatisch. Seine alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv violett. Mit Pikrinsäure in Benzollösung verbindet es sich zu einem rothen, unbeständigen Pikrat. Es löst sich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure; diese Lösung wird durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure roth. In Alkalien ist es unlöslich, wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen und verbindet sich nicht mit Jodäthyl bei 100°.

Das *α*-Phenylindol besitzt äusserst schwach basische Eigenschaften. Es ist in verdünnten Mineralsäuren ganz unlöslich. Von concentrirter Salzsäure wird es aufgenommen, aber durch Wasser wieder abgeschieden. Jedoch habe ich ein Chloroplatinat durch Vermischen seiner Lösung in concentrirter Salzsäure mit ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöstem Platinchlorid erhalten. Dieses Doppelsalz bildet kleine, hochrothe Nadeln, die aber von Wasser oder Alkohol sofort zersetzt werden.

Wie das Methylketol, lässt sich das *α*-Phenylindol durch Zinn und Salzsäure reduciren. Es entsteht eine flüssige Dihydroverbindung, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, eine ziegelrothe Fichtenspahnreaction zeigt, sich leicht in Mineralsäuren löst und ein Nitrosoderivat giebt. Sein Chloroplatinat stellt breite, gelbrothe, in Alkohol

unlösliche Nadeln dar, die wasserfrei sind und bei 191° unter Zersetzung schmelzen.

Der grösste Unterschied zwischen Methylketol und *α*-Phenylindol liegt im Verhalten beider Verbindungen gegen Oxydationsmitteln. Während die erstere, wie Jackson gezeigt hat, vom Kaliumpermanganat sehr leicht angegriffen wird und Acetyl-*o*-amidobenzoësäure liefert, widersteht das Phenylindol der Oxydation sehr energisch. Durch 5stündiges Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig am Rückflusskühler wird es nicht verändert. Kaliumpermanganat und Chromsäuregemisch greifen es trotz tagelanger Einwirkung fast gar nicht an.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass Acetyl-*o*-toluidin, durch eine glühende Röhre geleitet, ebenfalls Indolderivate liefert, deren Untersuchung bereits in Angriff genommen worden ist. Ich beabsichtige, auch die Einwirkung hoher Temperatur auf das Benzyliden-*o*-tolylhydrazin zu studiren.

Genf. Universitätslaboratorium.

---

226. Hugo Jaekel: Notiz zur Thiophendisulfosäure.

(Eingegangen am 20. April.)

Wie ich in einer früheren Abhandlung[1]) anführte, erstarrte die freie Thiophendisulfosäure nur zum Theil krystallinisch. Auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure und im Vacuum blieb dies unverändert. Die Säure ist überdies sehr stark hygroskopisch. Ich verwandte sie zur Darstellung von zwei weiteren Salzen.

Thiophendisulfosaures Kupfer, $C_4SH_2\langle\begin{smallmatrix}SO_3\\SO_3\end{smallmatrix}\rangle Cu + 4\,H_2O$.

Die freie Disulfosäure wurde mit Kupfercarbonat abgesättigt und das das gebildete Kupfersalz in Lösung haltende Filtrat zur Krystallisation eingeengt. Aus der grünen Lösung schied sich das Salz in schönen Nadeln aus, die, je reiner sie waren, eine desto mehr ins Blaue überspielende Farbe zeigten. Das Salz ist leicht in Wasser löslich. Die Analyse ergab:

Wasserbestimmung:

0.2428 g Salz verloren bei 170° 0.046 g Wasser.

[1]) Diese Berichte XIX, 184.

	Gefunden	Berechnet für $C_4SH_2\langle^{SO_3}_{SO_3}\rangle Cu + 4H_2O$
H_2O	18.94	19.09 pCt.

Kupferbestimmung (im wasserfreien Salz):

0.1968 g Substanz ergaben 0.051 g Kupferoxyd, entsprechend 0.0406 g Kupfer.

	Gefunden	Ber. für $C_4SH_2\langle^{SO_3}_{SO_3}\rangle Cu$
Cu	20.63	20.65 pCt.

Thiophendisulfosaures Silber, $C_4SH_2\langle^{SO_3Ag}_{SO_3Ag}$.

In gleicher Weise wurde durch Absättigen der freien Disulfosäure mit Silbercarbonat das Silbersalz erhalten. Es krystallisirt aus der Lösung in kleinen, büschelförmig zu Warzen vereinigten Nadeln. In warmem Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Die Silberbestimmung ergab:

Für 0.1909 g Substanz 0.0894 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_4SH_2\langle^{SO_3.Ag}_{SO_3.Ag}$
Ag	46.83	47.16 pCt.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

227. P. Jacobson: Ueber Bildung von Anhydroverbindungen des Orthoamidophenylmercaptans aus Thioaniliden.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche Umwandlungen von Thioaniliden, $R.CSNH.C_6H_5$, in Anhydroderivate des Amidophenylmercaptans:

$$R-C\langle^{S}_{N}\rangle C_6H_4,$$

kennen lehren, wurden veranlasst durch einige, in einem anderen Gebiete gesammelte Beobachtungen, die hier zunächst kurz erwähnt werden mögen.

Durch circa vierstündiges Erhitzen mit Anilin auf 210—220° erfährt der polymere (β-) Thiobenzaldehyd Klinger's[1]) unter Schwefelwasserstoffaustritt eine durchgreifende Veränderung. Das ziemlich complexe Reactionsproduct enthält Thiobenzanilid[2]), $C_6H_5 . CSNH . C_6H_5$, und Stilben. Die Bildung dieser Verbindungen lässt sich leicht erklären; durch Zusammentritt von 1 Molekül monomolekularem Thiobenzaldehyd und 1 Molekül Anilin entsteht zunächst unter Austritt von 1 Molekül Wasserstoff das Thiobenzanilid:

$$C_7H_6S + C_6H_7N = C_{13}H_{11}NS + H_2.$$

Der hierbei frei werdende Wasserstoff reagirt auf noch unveränderten Thiobenzaldehyd unter Bildung von Stilben und Schwefelwasserstoff:

$$(C_7H_6S)_3 + 2H_2 = 2H_2S + C_7H_6 . C_7H_6.$$

Neben diesen Verbindungen fand sich in geringer Menge das von A. W. Hofmann[3]) entdeckte Benzenylamidophenylmercaptan:



vor. Die Menge desselben vermehrte sich nun beträchtlich, wenn das Erhitzen von Anilin und β-Thiobenzaldehyd längere Zeit, 8—10 Stunden, fortgesetzt wurde; da unter diesen Umständen das Thiobenzanilid in geringerer Menge erhalten wurde, als bei kürzerem Erhitzen, so lag die Vermuthung nahe, das Benzenylamidophenylmercaptan verdanke seine Entstehung einer weiteren Umwandlung des Thiobenzanilids.

Ein Vergleich der empirischen Formeln der beiden Körper:

Thiobenzanilid, $C_{13}H_{11}NS$,

Benzenylamidophenylmercaptan, $C_{13}H_9NS$,

zeigt nun, dass die Zusammensetzung des ersteren von derjenigen des letzteren nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschieden ist, und deutet demnach die Möglichkeit einer Ueberführung des Thiobenzanilids durch Oxydation in das Benzenylamidophenylmercaptan an. Die experimentelle Verificirung dieser Möglichkeit schien mir in theoretischer Beziehung (s. weiter unten) von Wichtigkeit. Ich prüfte deshalb das Verhalten des Thiobenzanilids gegen verschiedene Oxydationsmittel und fand in einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung ein Agens, welches die gewünschte Umwandlung in bemerkenswerth glatter Weise vollzieht.

Wenn man eine auf circa 200 ccm verdünnte kalte Lösung von 4.26 g Thiobenzanilid in überschüssiger Natronlauge eingiesst in

---

[1]) Diese Berichte IX, 1896; X, 1878.

[2]) Leo, diese Berichte X, 2133.

[3]) Diese Berichte XII, 2359.

65 ccm einer 20procentigen wässrigen Kaliumferricyanidlösung, so verschwindet die Farbe des Ferricyanids sofort und die Flüssigkeit trübt sich milchig. Nach kurzer Zeit beginnt die abgeschiedene Substanz sich zu Flocken zu vereinigen, und im Verlaufe von 24 Stunden hat sie sich in Form eines gut filtrirbaren, gelblichen Niederschlags zu Boden gesetzt. Das Gewicht desselben ist fast genau gleich dem des angewandten Thioanilids; er besteht zu ca. 60 pCt. aus Benzenylamidophenylmercaptan, welches man ihm durch Behandlung mit warmer, concentrirter Salzsäure entzieht. Die filtrirte salzsaure Lösung gesteht auf Zusatz des drei- bis vierfachen Volums Wasser zu einem Brei weisser Nädelchen, in denen die fast völlig reine Verbindung vorliegt. Ihr Verhalten entsprach in allen Stücken der von Hofmann[1]) gegebenen Beschreibung. Aus Alkohol krystallisirt sie in prächtigen, langen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 114°, bei gelindem Erwärmen tritt der angenehme, an Geranium erinnernde Geruch deutlich hervor. Durch kurz andauerndes Schmelzen mit Kali bei 220—250° konnten nach Hofmann's Angaben unschwer Benzoësäure und Amidophenylmercaptan, letzteres in Gestalt seines schön krystallisirenden Disulfids, als Spaltungsproducte nachgewiesen werden. In salzsaurer Lösung mit Goldchlorid versetzt, lieferte sie das Golddoppelchlorid in Form eines aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlags. Dasselbe, im Vacuum über Kalk getrocknet, besass den der Formel $C_{13}H_9NS, HCl, AuCl_3$ [2]) entsprechenden Goldgehalt.

	Berechnet	Gefunden
Au	35.66	35.87 pCt.

Der in concentrirter Salzsäure nicht lösliche Theil des bei der Oxydation erhaltenen Niederschlags krystallisirt aus Benzol in hübschen Blättchen, die nach einigen Krystallisationen sich als schwefelfrei erweisen, den Schmelzpunkt 159° zeigen und demnach wohl als Benzanilid angesprochen werden dürfen.

Der nahe Zusammenhang, welcher sonach zwischen Benzenylamidophenylmercaptan und Thiobenzanilid besteht, liess es mir wahrscheinlich erscheinen, dass die von Leo bei der Destillation des Thiobenzanilids erhaltene Verbindung[3]), welcher derselbe allerdings die Formel $C_{27}H_{20}N_2S_2$ ertheilt, nichts anderes als Benzenyl-

---

[1]) Hofmann, a. a. O.

[2]) Die in Hofmann's Abhandlung (a. a. O.) gegebene Formel: $2[C_{13}H_9NS, HCl], AuCl_3$ beruht wohl auf einem Druckfehler, da der ebendaselbst als berechnet und gefunden angeführte Goldgehalt nur auf die normale Formel: $C_{13}H_9NS, HCl, AuCl_3$ passt.

[3]) Die näheren Angaben über diese Verbindung, welche in der Publication in diesen Berichten nur kurz erwähnt ist, finden sich in der Dissertation des Hrn. Leo: Ueber substituirte Thiamide; Bonn 1878.

amidophenylmercaptan sei. In der That passt Alles, was Leo über Krystallhabitus, Schmelzpunkt, Verhalten gegen Säuren, die erstaunliche Beständigkeit der Verbindung sagt, völlig auf diese Anhydrobase. Desgleichen entfernen sich auch die von ihm gefundenen Zahlen nicht allzu sehr von den für die Formel $C_{13}H_9NS$ berechneten Werthen:

	Berechnet	Gefunden (von Leo) I.	II.	III.	
C	73.93	74.27	74.11	74.17	pCt
H	4.27	5.00	4.94	4.94	»
N	6.64	6.48	—	—	»
S	15.16	15.26	14.97	—	»

Eine Wiederholung des Destillationsversuchs ergab denn auch die volle Bestätigung dieser Vermuthung: 6.7 g Thiobenzanilid wurden zunächst 20 Minuten in gelindem Sieden unter Rückfluss erhalten, dann abdestillirt. Es destillirten zwischen 180 und 190° einige Tropfen Anilin, dann stieg das Thermometer rapide über 300°, und es ging ein bald krystallisirendes, gelbliches Oel über; im Kolben bleibt ein kohliger Rückstand in nicht sehr beträchtlicher Menge. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Salzsäure, dann zur Entfernung von unverändertem Thiobenzanilid mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, darauf verdunstet. Der nun bleibende, hauptsächlich aus langen Nadeln bestehende Rückstand löste sich grösstentheils in warmer, conc. Salzsäure[1]), und diese Lösung lieferte durch Fällung mit Wasser 3.5 g einer Substanz, die in allen ihren Eigenschaften mit dem Benzenylamidophenylmercaptan übereinstimmte. Auch hier wurde die Identificirung durch die Spaltung in der Kalischmelze und die Analyse des Goldsalzes vervollständigt.

	Berechnet	Gefunden
Au	35.66	35.58 pCt.

Da durch Ansäuern der alkalischen Auszüge des Destillationsproductes 0.3 g Thiobenzanilid zurück erhalten wurden, so entspricht die erhaltene Ausbeute 55 pCt. des zersetzten Thioanilids.

Erinnert man sich nun des in der Einwirkung von Schwefel auf Benzanilid bestehenden Processes, durch welchen Hofmann[2]) das Benzenylamidophenylmercaptan besonders reichlich erhielt, so erscheint die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass auch in diesem Falle die Entstehung der Benzenylbase auf eine Umwandlung von intermediär

[1]) Dem hierbei ungelöst bleibenden harzigen Rückstand entzieht Alkohol eine in weissen Nädelchen krystallisirende, oberhalb 140° schmelzende Substanz, die nicht näher untersucht wurde.

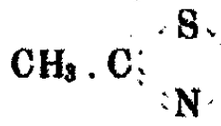
[2]) Hofmann, a. a. O.

gebildetem Thiobenzanilid zurückzuführen sei. Der Process würde danach in die beiden Phasen zerfallen:

1. $2\,C_{13}H_{11}NO + 3\,S = 2\,C_{13}H_{11}NS + SO_2$.
2. $C_{13}H_{11}NS + S = C_{13}H_9NS + H_2S$.

Es wurden daher einige Versuche angestellt, die Möglichkeit der ersten Reactionsphase nachzuweisen. Doch gelang es niemals, in dem Reactionsproduct von Schwefel auf Benzanilid eine Spur von Thiobenzanilid aufzufinden.

Wie Thiobenzanilid in Benzenylamidophenylmercaptan, so geht Thioacetanilid, $CH_3.CSNH.C_6H_5$, durch Oxydation in Aethenylamidophenylmercaptan:



über.

Da die Gewinnung des Thioacetanilids nach Hofmann und Simpson[1]) durch Auskochen der Schmelze von Acetanilid und Phosphorpentasulfid mit Wasser bei einigermaassen beträchtlichen Mengen eine recht unangenehme Operation ist, so mögen hier einige Angaben über eine etwas modificirte Darstellungsmethode, welche mir ziemlich gute Resultate gab, Platz finden: 33 g Phosphorpentasulfid und 54 g Acetanilid werden gut mit einander verrieben und in einem etwa 1 L fassenden Kolben 15 Minuten (vom Beginn des Schmelzens an gerechnet) auf dem Dampfbade erhitzt; zu der syrupartigen Masse setzt man, ohne erkalten zu lassen, 250 ccm warmen Alkohol — anfangs in kleinen Portionen — zu; es tritt reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung ein, der braune Syrup löst sich rasch auf und es bleibt ein graues Pulver zurück. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, filtrirt man sie durch ein genässtes Faltenfilter, versetzt das Filtrat mit Natronlauge im Ueberschuss, dann mit etwa dem vierfachen Volum Wasser und lässt über Nacht stehen. Von dem nun in krystallinischer Form abgeschiedenen, ca. 20 pCt. vom Gewicht des angewendeten Acetanilids betragenden Absatz (s. weiter unten) wird filtrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, darauf das Thioacetanilid daraus mit Kohlensäure[2]) ausgefällt. Dasselbe scheidet sich zunächst in Oeltröpfchen ab, die aber bald zu Aggregaten von feinen Nädelchen erstarren; es wird zur Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst, und aus der filtrirten Lösung wieder mit Kohlensäure ausgefällt. So erhält man es in kleinen Nadeln, die zwar

[1]) Hofmann, diese Berichte XI, 339.
[2]) Vergl. Wallach, diese Berichte XIII, 527.

noch etwas gefärbt sind, aber den richtigen Schmelzpunkt 75—76° zeigen. Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. vom angewandten Acetanilid.

Der oben erwähnte, alkaliunlösliche Theil des Reactionsproductes besteht zum Theil aus unverändertem Acetanilid, zum Theil aus einer Base, welche man ihm mit verdünnter Salzsäure entziehen kann. Aus der salzsauren Lösung wird sie durch Ammoniak in Gestalt eines flockigen Niederschlags gefällt, der, aus Alkohol krystallisirt, prächtige farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132° liefert. Das leicht lösliche Chlorhydrat dieser Base krystallisirt in Täfelchen, das ziemlich schwer lösliche Nitrat in schönen Nadeln. Diese Eigenschaften charakterisiren die Base hinlänglich als Diphenyläthenylamidin, $CH_3 . C(:N . C_6H_5)(. NH . C_6H_5)$; die Analyse des in hübschen, sternförmig gruppirten Nädelchen anschiessenden, bei 80° getrockneten Platindoppelchlorids bestätigte das Vorliegen dieser Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.48	23.76 pCt.

Das Auftreten von Amidinen bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Anilide ist schon von Senier [1]) beobachtet worden.

Zur Oxydation des Thioacetanilids wurden 9 g desselben in 75 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.3) gelöst, und die auf ca. 300 ccm verdünnte Lösung in 200 ccm der 20procentigen Kaliumferricyanidlösung eingegossen. Sofort trübt sich die Flüssigkeit, und es tritt ein pyridinartiger Geruch auf. Nach 24stündigem Stehen hat sich ein schweres Oel zu Boden gesetzt, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Aether wurde verjagt, und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Es destillirt ein farbloses, sich allmählich grünlich färbendes Oel, während im Kolben ein grünschwarzer, schmieriger Rückstand bleibt. Dieses Oel siedet bei 238—240°, es besitzt einen charakteristischen, an Pyridin erinnernden Geruch und brennenden Geschmack. In concentrirter, wie in verdünnter Salzsäure löst es sich und besitzt demnach basischen Charakter. Alle diese Eigenschaften kommen dem von Hofmann [2]) entdeckten Aethenylamidophenylmercaptan zu. Zur endgültigen Bestätigung der Identität wurde endlich noch aus der Base durch die Kalischmelze das Amidophenylmercaptan dargestellt, und ihr in prächtigen, gelben Tafeln krystallisirendes, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Platinsalz, $(C_8H_7NS, HCl)_2, PtCl_4$, analysirt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.47	27.48 pCt.

[1]) Senier, diese Berichte XVIII, 2292.
[2]) Hofmann, diese Berichte XIII, 21 und 1223.

Die Ausbeute betrug 30—35 pCt. der theoretischen; die Reaction verläuft also in diesem Falle weniger glatt, als beim Thiobenzanilid. Immerhin dürfte die Gewinnung der Aethenylbase auf diesem Wege einfacher und bequemer sein, als nach den bisher bekannten Bildungsweisen.

Während sich somit das Thioacetanilid bei der Oxydation dem Thiobenzanilid im Wesentlichen analog verhält, erleidet es bei der Destillation eine durchaus verschiedene Zersetzung. Schon die Siedetemperatur des durch viertelstündiges, gelindes Sieden unter Rückfluss erhaltenen Products zeigte, dass die Aethenylbase höchstens in geringer Menge entstanden sein konnte; denn der weitaus grösste Theil ging zwischen 260 und 360° über, während die Aethenylbase bei 238° siedet. Zur weiteren Prüfung wurde das gesammte bis 360° übergegangene, höchst widerwärtig riechende Destillat in Aether aufgenommen, und mit ziemlich starker Salzsäure ausgeschüttelt. In der salzsauren Lösung wurde die freie Säure mit Alkali grösstentheils abgestumpft, und die nun schwach saure Lösung der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Etwa gebildete Aethenylbase musste, da dieselbe sich aus ihrer salzsauren Lösung mit Wasserdampf abtreiben lässt, im Destillat auftreten. Dasselbe war indessen kaum getrübt und zeigte zwar einen schwachen, an die Aethenylbase erinnernden Geruch, gab aber, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt, keinen Niederschlag. Aethenylamidophenylmercaptan war also in diesem Falle höchstens in Spuren entstanden. Dagegen enthält obige salzsaure Lösung eine andere Base, die auch Leo [1]) schon beobachtet, aber nicht näher untersucht hat. Dieselbe erwies sich als identisch mit der bei der Darstellung des Thioacetanilids als Nebenproduct erhaltenen Base: dem Diphenyläthenylamidin, $CH_3.C(:N.C_6H_5)(.NH.C_6H_5)$. Das Auftreten desselben unter den Destillationsproducten des Thioacetanilids steht im Einklang mit dem von Senier [2]) beobachteten Uebergang des Thioformanilids und seiner Homologen in Methenylamidine bei der Destillation im Vacuum [3]).

Versuchen wir nun, den Uebergang der Thioanilide in Anhydroderivate des Amidophenylmercaptans theoretisch zu erklären, so

---

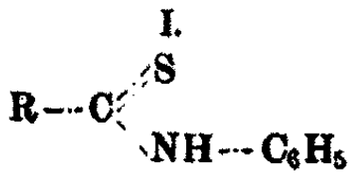
[1]) a. a. O.

[2]) Senier, diese Berichte XVIII, 2292.

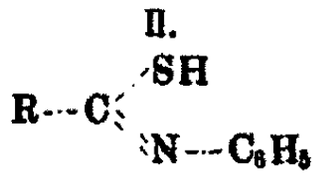
[3]) Dieser Entstehung von Amidinen aus Thioaniliden entspricht die Bildung des *a*-Triphenylguanidins bei der Destillation von Carbanilid und Sulfocarbanilid. (Merz und Weith, Zeitschr. f. Chem. 1869, 585.)

müssen wir uns zunächst der beiden für die Thioanilide denkbaren Constitutionsformeln[1]):

I.



II.



erinnern. Durch Oxydation sehen wir aus diesen Verbindungen unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen die Anhydroverbindungen:



entstehen. Es greift also hierbei das Schwefelatom der Seitenkette in den Benzolkern des Anilinrestes ein und veranlasst so, indem es sich mit dem zum Stickstoffatom in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatom verbindet, die Bildung eines aus drei Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Schwefelatom bestehenden Ringes. Der Process ist demnach sehr ähnlich der von Hofmann[2]) studirten Umwandlung des Phenylsenföls durch Phosphorpentachlorid, bei welcher dasselbe in das sogenannte Chlorphenylsenföl:



übergeht. Während indess diese letztere Reaction erst bei einer Temperatur von 150—160° eintritt und wenig glatt verläuft, vollzieht sich, wie oben gezeigt, die Oxydation der Thioanilide bei gewöhnlicher Temperatur und in sehr glatter Weise.

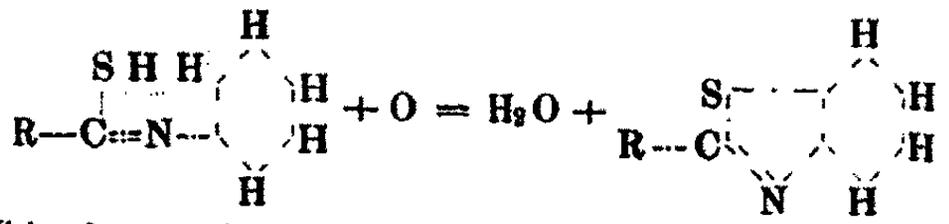
Wie nun dieser Eingriff des Schwefelatoms in den Benzolkern zu Stande kommen kann, lässt sich nur bei Zugrundelegung der Formel II für die Thioanilide in einfacher Weise deuten. Denn von den beiden Wasserstoffatomen, durch deren Austritt der zu erklärende Uebergang stattfindet, muss ja das eine dem Benzolkern des Anilinrestes, das andere der Gruppe: ···CSNH··· angehören. Dieses letztere nun ist nach Formel I an das Stickstoff-, nach Formel II (der Isothiamid-Formel) an das Schwefelatom gebunden. Nur im

---

[1]) Wallach, diese Berichte VII, 902; XI, 1593; XIII, 527. — Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 314, 369; 192, 29.

[2]) Hofmann, diese Berichte XII, 1126; XIII, 8.

letzteren Falle erscheint die Verkettung des Schwefelatoms mit einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns verständlich:



Nichtsdestoweniger wäre es gewagt, sich auf Grund dieser Reaction definitiv für die Isothiamid-Natur der Thioanilide zu entscheiden. Zahlreiche an verwandten Körperklassen gesammelte Erfahrungen zeigen uns ja, mit welcher Leichtigkeit der Uebergang der Atomgruppen:

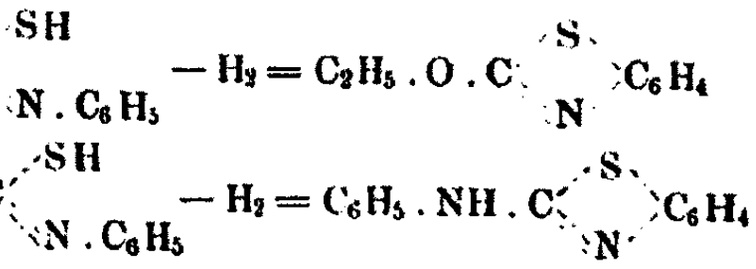


in die isomeren Gruppen:



stattfindet [1]). Es erscheint daher auch nicht unmöglich, dass die Thioanilide wahre Thioamide (Formel I) sind, im Augenblick der Reaction aber sich zu Isothioamiden (Formel II) umlagern.

Den Thioaniliden der organischen Säuren stehen nahe die von aromatischen Aminen sich ableitenden Sulfurethane und Sulfoharnstoffe, die man als Thioanilide der Kohlensäure betrachten kann. Nimmt man auch in diesen eine Sulfhydroxylgruppe an, — eine Möglichkeit, die bekanntlich schon vielfach discutirt worden ist [2]) — so erscheint ein analoger Verlauf der Oxydation, wie er beim Thiobenz- und Thioacetanilid beobachtet wurde, auch bei diesen Verbindungen recht wohl denkbar. Bei dem Phenylsulfurethan und dem Sulfocarbanilid z. B. konnte die Reaction im Sinne der Gleichungen:



---

[1]) Vergl. hierzu Rathke (diese Berichte XVIII, 3110) und Laar (diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730).

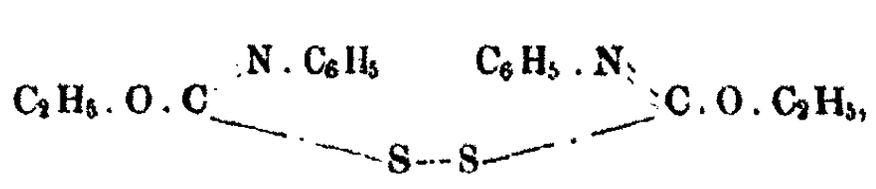
[2]) Vergl. bezüglich der Sulfurethane: Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 207, p. 142; bezüglich der Sulfoharnstoffe: Will, diese Berichte XIV, 1485; XV, 338, 1303; Rathke, diese Berichte XIV, 1774; Bernthsen, diese Berichte XV, 563, 1530, 1652.

zu Verbindungen führen, welche von Hofmann[1]) bereits aus dem sogenannten Chlorphenylsenföl erhalten und unter dem Namen Aethoxysenföl, bezw. Anilidósenföl beschrieben worden sind.

Oxydation des Phenylsulfurethans: 6.9g wurden in 54 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1.3) gelöst, und die auf ca. 300 ccm verdünnte Lösung in 132 ccm 20procentiger Kaliumferricyanidlösung eingegossen; es tritt sofort Trübung ein. Am nächsten Tage wurde der Niederschlag filtrirt, obgleich sich in der alkalischen Lösung durch Fällung mit Säuren noch etwas unverändertes Phenylsulfurethan nachweisen liess. Das Oxydationsproduct krystallisirte aus Alkohol in hübschen, schiefwinkligen Täfelchen vom Schmelzpunkt 100° und ist identisch mit der von Liebermann[2]) aus dem Silbersalz des Phenylsulfurethans durch Einwirkung von Jod erhaltenen und Phenylsulfurethansulfür genannter Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
C	60.00	60.32 pCt.
H	5.56	6.09 »
S	17.77	18.18 »
N	7.78	7.78 »

Die Verbindung lässt sich schon durch wenige Augenblicke andauerndes, gelindes Erwärmen mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung in Phenylsulfurethan zurückführen. Dies Verhalten spricht sehr für die ihr von Liebermann zugeschriebene Formel:



da für eine nach der zweiten, in Frage kommenden Formel:

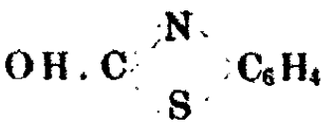


zusammengesetzte Verbindung eine so äusserst leichte Reducirbarkeit nicht wahrscheinlich erscheint.

Wenn somit die Oxydation des Phenylsulfurethans der Hauptsache nach in anderer, als der vorhin bezeichneten Richtung verläuft, so liess doch der auffallende, angenehm ätherische Geruch des Oxy-

[1]) Hofmann, diese Berichte XII, 1126; XIII, 8.
[2]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 207, 159.

dationsgemisches vermuthen, dass Aethoxysenföl — wenn auch in geringer Menge — entstanden war. Es wurde daher die alkoholische Mutterlauge, aus welcher das eben beschriebene Disulfid krystallisirt war, verdunstet, und der Rückstand mit lauwarmer concentrirter Salzsäure ausgezogen. Aus der salzsauren Lösung schied Natronlauge eine sehr geringe Menge eines Oels ab. In diesem Oel musste das Aethoxysenföl enthalten sein, wenn dasselbe bei der Oxydation gebildet war; da indessen in Anbetracht des niedrigen Schmelzpunktes (25°) des Aethoxysenföls nicht zu hoffen war, aus der sehr geringen Menge die Verbindung krystallisirt zu gewinnen, so versuchte ich, durch Kochen mit Salzsäure daraus das leichter zu identificirende, hochschmelzende Oxysenföl:



zu erhalten. In der That setzten sich beim Erkalten der salzsauren Lösung wohl ausgebildete Krystalle ab, die sich in Natronlauge lösten und aus dieser Lösung durch Kohlensäure in Gestalt haarfeiner weisser Nädelchen vom Schmelzpunkt 138—139° gefällt wurden. Die Alkalilöslichkeit und der Schmelzpunkt (Hofmann giebt 136° an) sprechen für das Vorliegen des Oxysenföls; eine vollständigere Identificirung, zu welcher die erhaltene Menge nicht ausreichte, hoffe ich bei der Fortsetzung der Versuche liefern zu können.

Bei der Oxydation des Sulfocarbanilids (vergl. oben Gleichung 2) mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung entsteht das Anilidosenföl nicht. Neben einer in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen amorphen Substanz enthielt das Oxydationsproduct erhebliche Mengen von Carbanilid.

Es wird den Gegenstand weiterer Versuche bilden, ob sich durch Anwendung anderer Oxydationsmittel auf das Sulfocarbanilid resp. durch Oxydation dreifach substituirter Thioharnstoffe nicht doch die bezw. Derivate des Amidophenylmercaptans erhalten lassen.

Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

228. G. Ciamician und P. Silber: Ueber einige Nitroverbindungen der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 22. April.)

In einer früheren Mittheilung[1]) haben wir schon einige Verbindungen beschrieben, die wir durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Pyrrylmethylketon erhalten haben. Letzterer Körper, sowie das Pyrocoll waren bis dahin die einzigen Abkömmlinge des Pyrrols, aus welchen die Nitroverbindungen dieser Reihe erhalten wurden. Wir haben nun die rauchende Salpetersäure bei niederer Temperatur auch auf andere Verbindungen des Pyrrols einwirken lassen, nicht nur, um das Verhalten dieser letzteren gegenüber jenem Reagens zu studiren, sondern auch in der Absicht, die Zahl der bekannten Nitroverbindungen zu vermehren, da dieselben vielleicht bei der ferneren Entwickelung der Isomerien in der Pyrrolreihe[2]) ein gewisses theoretisches Interesse haben könnten.

I. Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Pyrrylendimethyldiketon (Dipseudoacetylpyrrol).

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem Pseudoacetylpyrrol mit Hülfe von rauchender Salpetersäure eine Reihe von Nitroverbindungen sich erhalten lassen, führte uns dazu, die Einwirkung der Salpetersäure auf die Diacetylverbindung des Pyrrols, die noch weit beständiger ist, als das Pseudoacetylpyrrol, zu studiren.

Feingepulvertes Pyrrylendimethyldiketon wurde in kleinen Antheilen in ein Kölbchen, das einen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure enthielt und durch kaltes Wasser gut abgekühlt war, eingetragen. Auf 3 g Substanz wurden ungefähr 150 ccm rauchende Salpetersäure angewandt. Das Keton löst sich unter leichter Rothfärbung und ohne bemerkenswerthe Erwärmung der Säure. Letztere wurde schliesslich in überschüssiges kaltes Wasser gegossen und dasselbe sodann mit Aether erschöpft. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt ein öliger Rückstand, der beim Erkalten fast völlig erstarrt. Einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt, wurden hellgelbe, bei ungefähr 145° schmelzende Nadeln erhalten. Zur weiteren Reinigung musste die Substanz jedoch sublimirt werden; das Sublimat bestand aus langen, weissen Nadeln und wurde nun nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper schmolz bei 149°. Die Ana-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1456.

[2]) Gazzetta chim. XVI, 46. G. Ciamician. Sulla costituzione del Pirrolo.

lyse führte zur Formel eines Mononitropyrrylendimethyldiketons, ($C_8H_8N_2O_4$).

		Gefunden		Ber. für $C_8H_8N_2O_4$
C	48.96	48.76	—	48.98 pCt.
H	4.61	4.38	—	4.08 »
N	—	—	14.35	14.28 »

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich beim Erkalten in langen Nadeln wieder aus. Sie besitzt eine sauere Reaction und löst sich leicht in den kohlensauren Alkalien, aus welcher Lösung sie durch Aether nicht wieder ausgezogen werden kann.

Ob in der bei Reinigung des Rohproducts erhaltenen Mutterlauge noch andere Verbindungen, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden waren, konnten wir bei der von uns angewandten Menge Pyrrylendimethyldiketons nicht entscheiden.

II. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α-Carbopyrrolsäure.

Es ist bekannt, dass das Pyrocoll bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure ein Dinitropyrocoll [1]) giebt, von dem man weiter zu einer Mononitrocarbopyrrolsäure gelangen kann. Obwohl die Carbopyrrolsäure bei weitem weniger beständig ist als ihr Anhydrid, haben wir dennoch, ermuthigt durch die bisher erhaltenen guten Resultate, rauchende Salpetersäure, die durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz abgekühlt war, auch auf Carbopyrrolsäure einwirken lassen, in der Hoffnung, eine Nitroverbindung zu erhalten, die sich von der vom Dinitropyrocoll sich ableitenden unterscheiden würde. Carbopyrrolsäure widersteht nun in der That der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure, im Falle dieselbe im grossen Ueberschuss und bei sehr niedriger Temperatur angewandt wird. — Diese Thatsache beweist, dass wahrscheinlich der grösste Theil der Pyrrolabkömmlinge im Stande ist, Nitroderivate zu liefern, wenn man die für die Reaction günstigen Bedingungen einhält, d. h. verhindert, dass die Substanz durch die Salpetersäure zerstört werde, bevor sie in Nitroverbindung umgewandelt ist.

Die Carbopyrrolsäure giebt indessen mit rauchender Salpetersäure keine Nitrocarbopyrrolsäuren, wie man hätte annehmen können, sondern sie wird hauptsächlich in dasselbe Dinitropyrrol verwandelt, das wir im vorigen Jahre aus dem Pyrryldimethylketon erhalten haben. Ausser dieser Verbindung jedoch, und anderen, die wir bisher noch

[1]) Diese Berichte XV, 1082.

nicht genauer haben untersuchen können, bildet sich wahrscheinlich noch ein anderes isomeres Dinitropyrrol, jedoch nur in so geringer Menge, dass wir es bisher noch nicht im Zustande völligster Reinheit haben erhalten können. Augenscheinlich substituirt bei dieser Reaction der Salpetersäurerest nicht nur den Wasserstoff in der Carbopyrrolsäure sondern auch die Carboxylgruppe. In den beiden Dinitropyrrolen wird deshalb die eine Nitrogruppe wahrscheinlich in der α-Stellung sich befinden, da aus verschiedenen Gründen anzunehmen ist, dass die Carboxylgruppe in der α-Carbopyrrolsäure diese Stellung[1]) einnimmt. —

Feingepulverte Carbopyrrolsäure wurde in kleinen Antheilen in ein Kölbchen, das überschüssige rauchende Salpetersäure enthielt und auf -18^0 abgekühlt wurde, eingetragen. Auf 5 g Carbopyrrolsäure wurden ungefähr 200 ccm Salpetersäure angewandt. Die Flüssigkeit färbt sich bei jedesmaligem Eintragen der Carbopyrrolsäure rothbraun, durch Schütteln verschwindet jedoch diese Färbung immer wieder. Ist alle Carbopyrrolsäure eingetragen, so wird die hellroth gefärbte Lösung in eine grosse Menge auf 0^0 abgekühltes Wasser gegossen, und dieses dann mit Aether wiederholt ausgezogen. Der ätherische Verdunstungsrückstand, ein gelbes Oel darstellend, beginnt schon beim Erkalten zu krystallisiren und wird zur Entfernung der Salpetersäure längere Zeit hindurch über Aetzkalk stehn gelassen. Das so erhaltene zum grössten Theil feste Product lässt sich mit Hülfe der Saugpumpe leicht von einem flüssiggebliebenen Theil trennen und wird durch einige Krystallisationen aus heissem Wasser weiter gereinigt. Beim Abkühlen scheiden sich grosse Blätter ab, die bei 152^0 schmelzen und alle Eigenschaften des von uns im vorigen Jahre beschriebenen Dinitropyrrols aufweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2(NO_2)_2NH$
C	30.62	30.57 pCt.
H	2.06	1.91 »

Einige Bemerkungen möchten wir noch dem, was wir früher über diesen Körper geschrieben haben, hinzufügen. Dinitropyrrol, vom Schmelzpunkt 152^0, ist, wenn es rein ist, fast farblos. Die kleinsten Spuren von Unreinheit genügen, um ihm eine gelbe Farbe zu geben. Unsere Versuche dasselbe in eine Amidoverbindung überzuführen, haben uns bisher nur negative Resultate gegeben. Es wird leicht tiefer zersetzt unter Bildung von Ammoniak oder schwarzen, zu weiterer Untersuchung wenig einladenden Zersetzungsproducten. Aus 10 g Carbopyrrolsäure werden 6 g reines Dinitropyrrol erhalten.

Die bei Reinigung des Dinitropyrrols vom Schmelzpunkt 152^0 abfallenden Mutterlaugen enthalten einen in Wasser löslicheren Körper,

[1]) Gazzetta chim. XVI, 46.

der beim Stehen der Laugen über Schwefelsäure in glänzenden Nadeln sich abscheidet. Leider bildet sich dieser neue Körper nur in sehr geringer Menge, so dass wir ihn noch nicht im Zustande völliger Reinheit haben erhalten können. Sein Schmelzpunkt liegt bei 173°. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab Zahlen, die sich den für ein Dinitropyrrol verlangten sehr nähern.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_2(NO_2)_2NH$
C	30.96	—	30.57 pCt.
H	2.22	—	1.91 »
N	—	27.30	26.75 »

Der neue Körper schmilzt unter Zersetzung bei 173°; krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln; die wässrige Lösung besitzt saure Reaction. Er ist ausserdem löslich in Aether, Alkohol sowie in heissem Benzol.

Wir glauben, dass diese durch Einwirkung der Carbopyrrolsäure auf rauchende Salpetersäure erhaltene, bei 173° schmelzende Verbindung isomer mit der vom Schmelzpunkt 152° sei, die man in grösserer Menge sowohl aus der Carbopyrrolsäure, wie aus dem Pyrrylmethylketon erhalten kann. — 14 g Carbopyrrolsäure gaben nur 0.6 g bei 173° schmelzender reiner Substanz. Ausser diesen beiden Dinitropyrrolen entstehen bei der beschriebenen Reaction noch andere hauptsächlich im öligen, schwer krystallisirbaren Antheil des Rohproducts enthaltene Körper; dieselben wurden vorläufig nicht näher untersucht.

Zum Schluss geben wir eine tabellarische Uebersicht der bisher bekannten Nitroverbindungen der Pyrrolreihe.

	Schmelzpunkt
Dinitropyrrol $[C_4H_2(NO_2)_2NH]$	152°
Dinitropyrrol	173° (?)
Mononitrocarbopyrrolsäure $[C_4H_2(NO_2)(COOH)NH]$	144—146°
Dinitropyrocoll $[C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2]$	—
α-Mononitropyrrylmethylketon $[C_4H_2(NO_2)(COCH_3)NH]$	197°
β-Mononitropyrrylmethylketon	156°
Dinitropyrrylmethylketon $[C_4H(NO_2)_2(COCH_3)NH]$	114°
Mononitropyrrylendimethyldiketon $[C_4H(NO_2)(COCH_3)_2NH]$	149°

Roma, Istituto chimico 4. April 1886.

220. Benno Homolka: Ueber das Cantharidin.

[I. Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 24. April.)

Das Cantharidin — bekanntlich der physiologisch wirksame Bestandtheil der spanischen Fliegen, sowie einiger Mylabris- und Meloëarten — war in den letzten Jahrzehnten wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen; die meisten derselben bezogen sich auf das Vorkommen, die Eigenschaften und Zusammensetzung des Körpers, so die Arbeiten von Robiquet und Thierry [1]), Blahm [2]), Warner [3]), Ferrer [4]), Marignac [5]), Fumonze [6]) und Lavini und Sobrero [7]), während Dragendorff und Masing [8]) die Salze der hypothetischen, aus dem Cantharidin durch Wasseraufnahme entstehenden Cantharidinsäure zum Gegenstande ihrer Untersuchungen wählten. Alle die genannten Forscher erkannten in dem Cantharidin eine gegen alle gebräuchlichen chemischen Reagentien ausserordentlich widerstandsfähige Substanz, zu deren Chemie sie aus diesem Grunde nichts wesentlich Neues beitrugen.

Im Jahre 1878 nahm Piccard die Untersuchung des Cantharidins wieder auf und veröffentlichte die Resultate seiner Arbeiten in einer Reihe von Abhandlungen in diesen Berichten [9]). Nachdem er zunächst die Richtigkeit der von den oben genannten Forschern auf Grund ihrer Analysen für das Cantharidin aufgestellten Formel $C_5H_6O_2$ bestätigte, zeigte er durch die Bestimmung der Dampfdichte des Cantharidins, dass diese Formel zu $C_{10}H_{12}O_4$ verdoppelt werden müsse.

Weiter lehrte Piccard die nahen Beziehungen des Cantharidins zum Orthoxylol kennen, indem er durch Destillation desselben mit Phosphorpentasulfid zu diesem Kohlenwasserstoffe gelangte. Endlich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Cantharidin erhielt er eine einbasische, dem Cantharidin isomere Säure, die Cantharsäure, und durch Destillation dieser mit Kalk einen eigenthümlichen, terpenartigen Kohlenwasserstoff C_8H_{12}, das Cantharen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 15, 315.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1865, 676.
[3]) Jahresberichte 1857, 566.
[4]) Jahresberichte 1860, 597.
[5]) Jahresberichte 1850, 755.
[6]) Pharm. Journ. IV (1873), 26.
[7]) Journ. pharm. VII (1845), 168.
[8]) Zeitschrift für Chemie 1867 (464), 1868 (308), 1872 (841).
[9]) Diese Berichte X, 1504; XI, 2121; XII, 577.

Soweit reichte unsere Kenntniss des Cantharidins, als ich vor einem halben Jahre mit der Untersuchung desselben begann. Der mich bei meinen Versuchen leitende Hauptgedanke war, zunächst die Rolle der Sauerstoffatome im Cantharidin und in der Cantharsäure zu ergründen, wozu die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf beide Körper ein bequemes Mittel bot.

I. Cantharidin und Cantharidinsäure.

Cantharidin löst sich in Alkalien bei anhaltendem Erhitzen auf; die Lösung enthält das entsprechende Alkalisalz der Cantharidinsäure von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_{12}O_5Me_2.$$

Die Cantharidinsäure entsteht demnach aus dem Cantharidin durch Aufnahme von einem Molekül Wasser; aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt, soll sie nach Dragendorff und Masing sofort in Wasser und ihr Anhydrid, das Cantharidin, zerfallen. Diese letztere Angabe fand ich nur bedingungsweise richtig, nämlich dann, wenn man eine heisse Lösung von cantharidinsaurem Alkali ansäuert. Versetzt man hingegen eine verdünnte, kalte Lösung von cantharidinsaurem Alkali mit einer verdünnten Säure, so scheidet sich auch nach stundenlangem Stehen keine Spur von Cantharidin ab, wohl aber sofort, wenn man auf 60—70° erwärmt. Es scheint demnach, dass unter den genannten Bedingungen die freie Cantharidinsäure in ihrer wässerigen Lösung existirt; sie zu isoliren gelang jedoch nicht.

Salze der Cantharidinsäure. Zur Darstellung der Alkalisalze lösen Dragendorff und Masing das Cantharidin in der berechneten Menge Alkalilauge auf; ich empfehle zur Darstellung vollkommen reiner Alkalisalze die Umsetzung des cantharidinsauren Silbers mit Bromkalium oder Bromnatrium in berechneten Mengen. Zur Darstellung des Silbersalzes löst man Cantharidin in überschüssiger, verdünnter Natronlauge auf, neutralisirt genau mit Salpetersäure und fällt mit Silbernitrat. Das im Vacuum getrocknete Silbersalz enthält 1 Molekül Krystallwasser. Eine Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5Ag_2 + H_2O$
Ag	48.77	48.88 pCt.

Cantharidinsäuredimethyläther. Derselbe wurde erhalten durch zweistündiges Erhitzen des bei 110° getrockneten Silbersalzes mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100°. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Natron geschüttelt und hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen.

So gewonnen, stellt der Cantharidinsäuredimethyläther grosse, glänzende, flache Prismen dar, bei sehr langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung bis zu 1 g Gewicht. Er schmilzt bei 91°, löst sich leicht in Alkohol und Holzgeist auf, leicht in kochendem Aether, wenig in kaltem; wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser. Beim Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge wird er leicht vollständig verseift.

Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{10}H_{12}O_3(OCH_3)_2$			Gefunden
C_{12}	144	59.5	59.2 pCt.
H_{18}	18	7.4	7.7 »
O_5	80	33.0	— »
	242	99.9.	

II. Einwirkung von Hydroxylamin auf Cantharidin.

Das Cantharidin vereinigt sich unter Wasseraustritt mit einem Molekül Hydroxylamin zu einem Oxim von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3(N.OH)$, für welches ich den Namen Cantharidoxim vorschlage. Zu seiner Darstellung verfährt man zweckmässig nach einer von den beiden folgenden Methoden:

1. Ein Molekül Cantharidin wird mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und 10 Theilen Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 8—10 Stunden auf 160—180° erhitzt. Man verdampft hierauf auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in etwa 20 Theilen Wasser auf und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt das Cantharidoxim in prachtvollen, sternförmig angeordneten, langen Nadeln. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether oder Wasser ist es vollkommen analysenrein.

2. Eine Lösung von cantharidinsaurem Natron wird mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge kohlensauren Natrons versetzt und 24 Stunden bei einer Temperatur von 30—40° stehen gelassen. Man säuert nun mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, erhitzt einige Minuten zum Kochen (um etwa noch vorhandene unveränderte Cantharidinsäure in Cantharidin zu verwandeln), filtrirt nach dem Erkalten von etwa abgeschiedenem Cantharidin ab und extrahirt wiederholt mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man das Cantharidoxim in der bei 1 beschriebenen Form.

Das Cantharidoxim ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, leicht in warmem Wasser, wenig in kaltem. Aus der heissen, wässerigen Lösung krystallisirt es beim langsamen Erkalten in prachtvollen, diamantglänzenden, oft centimeterlangen Prismen. Es schmilzt bei 166°.

Mit mässig concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150° erhitzt, zerfällt das Cantharidoxim glatt in Cantharidin und Hydroxylamin.

Die Elementaranalysen des Cantharidoxims ergaben folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_{10}	120	56.8	56.7	56.6	—	—	pCt.
H_{13}	13	6.1	5.9	6.2	—	—	»
N	14	6.6	—	—	6.8	7.0	»
O_4	64	30.3	—	—	—	—	»

Bei der unter 2. beschriebenen Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf cantharidinsaures Natron erhält man zunächst das Natronsalz der Cantharidoximsäure; diese, durch eine Mineralsäure in Freiheit gesetzt, zerfällt sofort in Wasser und ihr Anhydrid, das Cantharidoxim. Es ist mir bisher nicht gelungen, die Cantharidoximsäure zu isoliren; auch bei der Behandlung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff resultirt blos Cantharidoxim.

In verdünnter Natronlauge löst sich das Cantharidoxim unverändert auf; erwärmt man einige Zeit zum Kochen, so entsteht nicht das Natronsalz der Cantharidoximsäure, sondern es tritt eine weitergehende Umwandlung unter Ammoniakentwicklung ein.

Silberverbindung des Cantharidoxims.

Versetzt man eine Lösung von Cantharidoxim in der berechneten Menge Natronlauge (dargestellt durch Auflösen in überschüssiger Natronlauge und genaues Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure) mit Silbernitratlösung, so beginnt nach einigen Minuten die Silberverbindung des Cantharidoxims in prachtvollen, vierseitigen Prismen auszukrystallisiren. Man bringt dieselbe auf ein Filter, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet im Vacuum.

Die Verbindung ergab bei der Analyse einen Silbergehalt, der auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4NAg$ stimmt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	33.9	34.1 pCt.

Methyläther des Cantharidoxims.

Erhitzt man die eben beschriebene Silberverbindung des Cantharidoxims mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf 100°, so erhält man einen Methyläther des Cantharidoxims, der aus seiner ätherischen Lösung in grossen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 134° krystallisirt. In Alkohol und Aether

ist der Körper sehr leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Procentgehalt, welcher mit dem für die Formel $C_{10}H_{12}O_4N(CH_3)$ berechneten übereinstimmt:

	Berechnet	Gefunden
N	6.2	6.0 pCt.

Mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt, liefert der Körper Cantharidin.

III. Cantharsäure.

Piccard erhielt bei gemässigter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Cantharidin eine mit diesem isomere, einbasische Säure, die er Cantharsäure nannte[1]). Ich kann Piccard's Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Säure vollinhaltlich bestätigen; nur will ich im Folgenden eine etwas abgeänderte Darstellungsmethode derselben angeben, welche rascher und sicherer zu einer guten Ausbeute an reinem Product führt, als die von Piccard angegebene:

1 Theil möglichst fein vertheiltes Cantharidin — am besten aus der heissen Lösung von cantharidinsaurem Alkali mit Schwefelsäure gefällt — wird mit 4 Theilen Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 im zugeschmolzenen Rohr 2½ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei man von Zeit zu Zeit kräftig durchschüttelt. Hierauf verdünnt man den Röhreninhalt mit Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak und filtrirt von etwa unangegriffen gebliebenem Cantharidin und jodhaltigen Producten ab. Das Filtrat säuert man mit verdünnter Salzsäure schwach an und schüttelt kräftig um, wobei sich wenige Tropfen eines jodhaltigen Oeles an der Gefässwand absetzen; die abermals filtrirte Lösung wird nun auf 50 — 60° erwärmt und mit einer wässrigen Lösung von 6 Theilen Bleiacetat versetzt. Man filtrirt nun vom ausgeschiedenen Jodblei ab, fällt den Ueberschuss des im Filtrat gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff und engt die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum ein, worauf beim Erkalten die Cantharsäure in grossen, vollkommen farblosen Prismen auskrystallisirt. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, braucht man sie nur bei 110° zu trocknen, hierauf mit Benzol (worin sie unlöslich ist) auszukochen und aus Wasser umzukrystallisiren. Die so gewonnene Cantharsäure zeigt alle von Piccard angegebenen Eigenschaften.

Das cantharsaure Silber erhält man durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als weissen, schweren Niederschlag.

[1]) Diese Berichte X, 1505; XI, 2121.

Das im Vacuum getrocknete Salz gab bei der Silberbestimmung folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_4Ag$	Gefunden
Ag	35.6	35.8 pCt.

Cantharsäuremethyläther. Derselbe wird erhalten durch zweistündiges Erhitzen des cantharsauren Silbers mit Jodmethyl im Rohr auf 100°. Der Aether stellt eine farblose, schwach angenehm riechende Flüssigkeit dar; er siedet unter einem Druck von 50 mm bei etwa 210—220°.

IV. Einwirkung von Hydroxylamin auf Cantharsäure.

Die Cantharsäure vermag sich unter verschiedenen Bedingungen mit einem Molekül Hydroxylamin unter Wasseraustritt zu verbinden. Für die so entstehende Verbindung schlage ich den Namen **Cantharoximsäure** vor; zu ihrer Darstellung verfährt man auf folgende Weise:

Cantharsaures Natron wird in wässriger Lösung mit überschüssigem, salzsauren Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda in einem verschlossenen Kölbchen 3—4 Tage auf etwa 80° erwärmt. Man säuert nun mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt einige Mal mit Aether; nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Reactionsproduct in Form weisser Krystallkrusten, vermengt mit bald kleineren, bald grösseren Mengen eines öligen Körpers. Die Masse wird wiederholt zwischen Filtrirpapier abgepresst, hierauf in wenig heissem Wasser gelöst und langsam erkalten gelassen, wobei die Cantharoximsäure in farblosen, vierseitigen Blättchen auskrystallisirt. Dieselben werden auf ein Filter gebracht, mit einigen Tropfen eiskalten Wassers gewaschen und hierauf über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz schmilzt unscharf unter Zersetzung zwischen 175 und 180°.

Die Elementaranalyse der Cantharoximsäure ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$		Gefunden	
C_{10}	120	56.8	56.5	— pCt.
H_{13}	13	6.1	6.2	— »
N	14	6.6	—	6.9 »
O_4	64	30.3	—	— »

Die Cantharoximsäure ist demnach isomer mit dem Cantharidoxim.

Mit Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt, regenerirt die Cantharoximsäure zum Theil Cantharsäure, nebenher entsteht jedoch ein öliges, nicht krystallisirendes Product von aldehydartigen Eigenschaften. Wegen Mangel an Material konnte dasselbe nicht näher untersucht werden.

V. Condensation von Cantharsäure mit Dimethylanilin.

Erhitzt man Cantharsäure mit überschüssigem Dimethylanilin und Chlorzink im Oelbade auf etwa 140—150°, so tritt Condensation unter Kohlensäureentwicklung und schwacher Grünfärbung der Masse ein. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung versetzt man das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge und destillirt das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom ab; nach dem Erkalten sättigt man die alkalische Lösung mit Kohlensäure und sammelt das ausgeschiedene Gemenge von Zinkcarbonat und dem basischen Reactionsproduct auf einem Filter, wäscht mit wenig Wasser und trocknet. Aus dem Filtrate kann man mit Aether noch bedeutende Mengen des Condensationsproductes gewinnen. Dem Gemenge von Zinkcarbonat und Condensationsproduct wird letzteres mit Aether entzogen; beim Abdestilliren des Aethers erhält man die Verbindung in Gestalt undeutlicher, schmutziggrün gefärbter Krystallmassen. Zur Reinigung löst man in verdünnter Schwefelsäure auf, entfärbt mit etwas Zinkstaub, fällt mit Natronlauge und krystallisirt aus Alkohol oder Benzol um.

Das so gewonnene Condensationsproduct stellt eine farblose, undeutlich krystallisirte Masse dar, zeigt basische Eigenschaften und färbt sich an der Luft grünlich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Braunfärbung, ohne scharf zu schmelzen.

Versetzt man die ziemlich concentrirte salzsaure Lösung der Basis mit Platinchlorid, so scheidet sich ein Platindoppelsalz in kleinen, orangegelben, warzenförmigen Krystallen ab; eine Platinbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze ergab Zahlen, die annähernd auf die Formel $(C_{25}H_{32}ON_2)2HCl \cdot PtCl_4$ stimmten.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	25.0	24.7	24.6 pCt.

Durch saure Oxydationsmittel wird die eben beschriebene Leukobase zu Farbstoffen oxydirt, wobei die auftretende Farbe abhängt von der Wahl des Oxydationsmittels. Oxydirt man bei gelinder Wärme mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man (nach Zusatz von essigsaurem Natron) eine rein grüne Färbung; oxydirt man hingegen mit Chloranil oder Arsensäure in salzsaurer Lösung, so resultirt ein schönes Violett mit prachtvoll violetter Fluorescenz.

Diese Abhängigkeit der Farbe von der Wahl des Oxydationsmittels ist bereits von O. Fischer und C. Schmidt[1]) beim Orthoamidoleukomalachitgrün beobachtet worden und hat jedenfalls hier wie bei der aus der Cantharsäure entstehenden Base, als einem Derivat

[1]) Diese Berichte XVII, 1893.

des Orthoxylols, ihren Grund in der Mitbetheiligung der orthosubstituirenden Gruppe an der Farbstoffbildung.

Wegen der schwierigen Darstellbarkeit und Kostspieligkeit des Arbeitsmaterials konnte leider die eben beschriebene Base nicht eingehender untersucht werden.

Die im vorliegenden Falle beobachtete Condensation einer aromatischen Carbonsäure mit Dimethylanilin unter Kohlensäureabspaltung zu einer Leukobasis ist, wie ich vor einiger Zeit in einer kurzen Mittheilung in diesen Berichten gezeigt habe[1]), eine allgemeine Eigenschaft der α-Ketonsäuren, welche darin ihre natürliche Erklärung findet, dass die Gruppe

$$\cdots CO \cdots COOH$$

unter Kohlensäureabspaltung vorübergehend in die Aldehydgruppe $\cdots COH$ übergeht, welche dann in der gewöhnlichen Weise unter Wasseraustritt sich mit 2 Molekülen Dimethylanilin condensirt.

Die bei der Einwirkung von Hydroxylamin einerseits und von Dimethylanilin andererseits auf die Cantharsäure gewonnenen Resultate berechtigen demnach, in derselben die Gruppe $\cdots CO \cdots CO_2H$ anzunehmen und, mit Berücksichtigung der Darstellungsweise der Cantharsäure aus dem Cantharidin, auch letzteres, resp. die Chantharidinsäure als eine α-Ketonsäure anzusprechen.

Die empirischen Formeln der Cantharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_5$, und der Cantharsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, lösen sich daher auf zu den erweiterten Formeln:

$(C_8H_{13}O_2)\cdots CO-COOH$, Cantharidinsäure und
$(C_8H_{11}O)-CO-COOH$, Cantharsäure.

Von den 5 Sauerstoffatomen der Cantharidinsäure gehören somit 3 der Gruppe $--CO\cdots COOH$ an; die Rolle der übrigbleibenden 2 bleibt vorderhand unaufgeklärt. Berücksichtigt man jedoch, dass die Cantharidinsäure durch Jodwasserstoff in eine einbasische Säure von gleicher Kohlenstoffatomzahl verwandelt wird, so ist klar, dass die zwei fraglichen Sauerstoffatome nicht einer Carboxylgruppe angehören können.

Die weitere Untersuchung des Cantharidins behalte ich mir vor.

München, im März 1886.

[1]) Diese Berichte XVIII, 987.

230. Benno Homolka und Wilhelm Löw: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Nitroterephtalaldehyd.

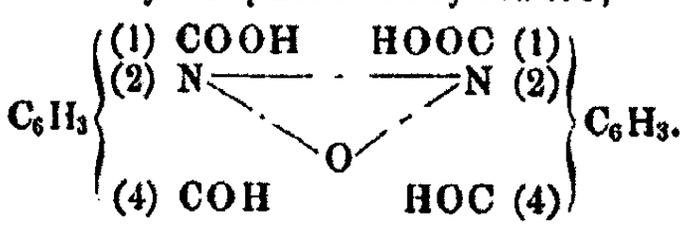
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 24. April.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns gezeigt, dass bei der Einwirkung einer wässrigen Cyankaliumlösung auf Orthonitrobenzaldehyd glatt Orthoazoxybenzoësäure entsteht[1]). Es war nun von Interesse, das Verhalten des vor kurzem von W. Löw[2]) beschriebenen Nitroterephtalaldehyds — des einzigen bekannten nitrirten Doppelaldehyds — gegenüber Cyankalium zu untersuchen.

Die diesbezüglichen, im Folgenden mitgetheilten Versuche ergaben, dass die Einwirkung von Cyankalium auf Nitroterephtalaldehyd in demselben Sinne verläuft, wie beim Orthonitrobenzaldehyd: Auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe erfolgt eine Oxydation der einen Aldehydgruppe — und zwar unzweifelhaft der in der Orthostellung zur Nitrogruppe stehenden[3]) — zur Carboxylgruppe, während die zweite Aldehydgruppe an der Reaction nicht theilnimmt. Es entsteht demnach eine Azoxyterephtalaldehydsäure, welche durch Oxydation Azoxyterephtalsäure liefert; aus dieser endlich erhält man durch Reduction und nachfolgende Oxydation erst Hydrazoterephtalsäure, dann Azoterephtalsäure.

Azoxyterephtalaldehydsäure,



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man zweckmässig folgendermaassen:

Feingepulverter Nitroterephtalaldehyd wird in 10 Theilen Wasser suspendirt und unter Abkühlung mit Eiswasser und fortwährendem Schütteln tropfenweise von einer kaltgesättigten Cyankaliumlösung hinzugefügt, bis sich der Aldehyd zu einer tiefrothen Flüssigkeit gelöst hat. Man giesst nun rasch und unter fortwährendem Umrühren in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein, bringt die ausgeschiedene Säure auf ein grosses Faltenfilter und wäscht rasch mit kaltem Wasser aus. Je rascher man das Reactionsproduct der Einwirkung der vorhandenen

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1902.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 231, 361.
[3]) Diese Berichte XVII, 1902.

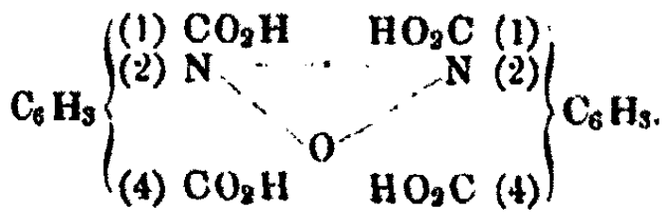
freien Blausäure entzieht, um so weniger tritt Verharzung ein. Das stark roth gefärbte Reactionsproduct wird getrocknet, hierauf wiederholt mit Aether ausgezogen, wobei beträchtliche Mengen eines rothen Harzes zurückbleiben; die ätherische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Ligroïn (Siedep. 40—60°) versetzt, wobei sich noch geringe Mengen harziger Producte abscheiden. Die filtrirte Lösung wird auf dem Wasserbade auf etwa $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens eingeengt, worauf beim Erkalten die Azoxyterephtalaldehydsäure in gelblichen, büschelförmig angeordneten Nadeln auskrystallisirt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin erhält man die Säure analysenrein. Sie stellt so fast farblose Nadeln dar, leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen im Röhrchen bräunt sie sich bei 240° und zersetzt sich vollständig bei 280°. Neben ihren sonstigen Eigenschaften zeigt die Verbindung deutlich diejenigen eines Aldehyds: Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, färbt die durch Schwefeldioxyd entfärbte Fuchsinlösung und giebt eine schön krystallisirende Phenylhydrazinverbindung.

Die Elementaranalyse der zweimal aus Aether-Ligroïn umkrystallisirten Azoxyterephtalaldehydsäure ergab folgendes Resultat:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{16}	192	56.1	55.8	—	pCt.
H_{10}	10	2.9	3.3	—	»
N_2	28	8.1	—	8.3	»
O_7	112	32.7	—	—	»
	342	99.8			

Die Phenylhydrazinverbindung der Azoxyterephtalaldehydsäure erhält man als orangegelben Niederschlag, wenn man die Lösung der Säure in verdünnter Essigsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Zur Reinigung löst man die Verbindung in heissem Alkohol und versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, worauf sich beim Erkalten kleine, goldgelbe Prismen abscheiden. Der Körper schmilzt nicht ohne Zersetzung.

Azoxyterephtalsäure,



Die Lösung der Azoxyterephtalaldehydsäure in verdünnter Natronlauge wird mit der berechneten Menge Permanganat versetzt und bei

gelinder Wärme bis zur vollständigen Entfärbung stehen gelassen. Aus der vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirten Lösung scheidet sich beim Ansäuern die Azoxyterephtalsäure in Form gelblicher, mikroskopischer Nadeln ab, während aus der Mutterlauge mit Aether noch geringe Mengen ausgezogen werden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Säure rein, in Gestalt gelblicher, büschelförmig angeordneter Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser. Die ätherische Lösung zeigt schwach bläuliche Fluorescenz.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{16}	192	51.3	51.2	—	pCt.
H_{10}	10	2.6	2.6	—	»
N_2	28	7.4	—	8.0	»
O_9	144	38.5	—	—	»
	374	99.8			

Die Alkalisalze der Azoxyterephtalsäure sind schwach gelb gefärbt; das Ammoniumsalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in centimeterlangen Prismen. Das Silbersalz erhält man als gelben, lichtempfindlichen Niederschlag. Eine Silberbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze ergab:

Ber. für $C_{16}H_6N_2O_9Ag_4$		Gefunden
Ag	53.8	53.9 pCt.

Die Azoxyterephtalsäure zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 250—280°, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Hydrazoterephtalsäure.

Behandelt man eine ziemlich concentrirte, alkalische Lösung der Azoxyterephtalsäure 2—3 Stunden bei gelinder Wärme mit Natriumamalgam, so tritt unter Entfärbung der gelblichen Lösung Reduction zu Hydrazoterephtalsäure ein. Beim Ansäuern scheidet sich die Säure in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlages ab, schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und Alkohol.

Wegen ihrer ausserordentlich leichten Oxydirbarkeit war es nicht möglich, die Hydrazoterephtalsäure in analysenreiner Form zu erhalten; die Säure selbst sowie ihre wässrigen und alkalischen Lösungen färben sich an der Luft unter Bildung von Azoterephtalsäure rasch orangegelb. Sofort erfolgt diese Umwandlung durch saure Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, Chromsäure, Brom u. a.

Azoterephtalsäure.

Eine Lösung von Hydrazoterephtalsäure in wenig Eisessig wird mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt und so lange am Wasser-

bade gelinde erwärmt, als die eingetretene orangegelbe Farbe derselben noch an Intensität zunimmt. Hierauf versetzt man mit Wasser und lässt langsam erkalten, wobei sich die Azoterephtalsäure in gelben Nadeln abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Säure ganz rein; dieselbe ist schwer löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether. Durch Zinn und Salzsäure wird sie zu Amidoterephtalsäure reducirt.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zersetzt sich die Azoterephtalsäure über 200°, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Die Analyse ergab nachstehende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	53.6	53.2 pCt.
H_{10}	10	2.7	3.0 »
N_2	28	7.8	7.6 »
O_8	128	35.7	— »
	358	99.8	

Zur vollständigen Identificirung der Azoterephtalsäure wurde dieselbe noch auf eine andere Art dargestellt, nämlich nach der von Claus und May [1]) für die Darstellung der Azophtalsäure angegebenen Methode, durch Reduction der Nitrosäure mit Natriumamalgam.

Nitroterephtalsäure wurde in ziemlich concentrirter alkalischer Lösung allmählich mit Natriumamalgam versetzt, wobei anfangs mit Eis gekühlt, zu Ende am Wasserbade gelinde erwärmt wurde. Aus der vom Quecksilber getrennten Flüssigkeit fällte verdünnte Schwefelsäure ein Gemenge von Azo- und Hydrazoterephtalsäure. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, in Eisessig gelöst und in der oben beschriebenen Weise mit salpetriger Säure oxydirt. Die so gewonnene Verbindung erwies sich vollkommen identisch mit der oben beschriebenen Azoterephtalsäure. Eine Stickstoffbestimmung ergab 7.9 pCt., die Theorie verlangt 7.8 pCt. Stickstoff.

Das weitere Studium der Einwirkung von Cyankalium auf nitrirte Aldehyde wird vorbehalten.

München und Elberfeld, im März 1886.

[1]) Diese Berichte XIV, 1331.

231. Th. Poleck: Ueber die chemische Structur des Safrols.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

(Eingegangen am 24. April.)

In dem Jahrgang XVII Dieser Berichte, S. 1935 und 1940, hat Hr. J. Schiff eine in meinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung des Safrols veröffentlicht, und im unmittelbaren Anschluss daran habe ich meine Ansichten über die wahrscheinliche chemische Structur der Molekel dieser Verbindung ausgesprochen, deren Grösse, $C_{10}H_{10}O_2$, durch die Analyse und Dampfdichte feststand.

Die Untersuchung von Schiff hatte ergeben, dass das Safrol keine Hydroxylgruppen enthält und ebenso wenig ein zusammengesetzter Aether, ein Aldehyd, Keton oder Phenol ist. Da alle Reductionsversuche scheiterten, so enthält es den Sauerstoff sehr fest, und da Hydroxylgruppen fehlen, unmittelbar an Kohlenstoff gebunden.

Die Oxydationsversuche hatten Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Propionsäure, sowie ein neutrales, intermediäres, nicht flüchtiges Oxydationsproduct vom Schmelzpunkt 59° geliefert. Ebenso wurde ein Bromsubstitutionsproduct, $C_{10}H_5Br_5O_2$, erhalten. Es gelang aber Schiff nicht, unter den Derivaten des Safrols, namentlich unter den Oxydationsproducten Körper nachzuweisen, welche mit Sicherheit den Schluss gestatteten, dass das Safrol zu den Benzolderivaten gehöre, während andererseits sein Verhalten gegen Reductionsmittel dies mehr als wahrscheinlich machte.

Unter solchen Umständen glaubte ich die Bestimmung der Molecularrefraction zur Entscheidung der Frage heranziehen zu müssen. Hr. Professor O. E. Meyer in Breslau hatte auf meine Bitte die Freundlichkeit, den Brechungsexponenten des Safrols zu bestimmen.

Die erhaltenen Resultate, welche ich in Diesen Berichten XVII, 1942, mitgetheilt habe, hatten ihn zu der Ansicht geführt, »dass das optische Verhalten des Safrols zu keinem ganz bestimmten Schlusse auf die chemische Constitution des Safrols berechtige. Jedoch erlangt die Vermuthung, dass drei oder vier Kohlenstoffatome doppelte Bindung besitzen, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit«.

Die Grösse der Molekularrefraction des Safrols, welche mit der Annahme, dass in seiner Molekel drei doppelte Bindungen der Kohlenstoff- und zwei doppelte Bindungen der Sauerstoffatome vorhanden seien, sehr nahe zusammenfiel, sowie das gesammte chemische Verhalten desselben bestimmte mich, die Ansicht auszusprechen, dass das Safrol als ein Paramethylpropylbenzol anzusehen sei, in welchem die noch vorhandenen vier Wasserstoffatome des Benzolkerns durch zwei Atome Sauerstoff vertreten seien.

Diese Auffassung erklärte vollständig das eigenartige chemische Verhalten des Safrols, welches weder mit Alkoholen und Estern, noch mit Phenolen oder anderen Klassen organischer Verbindungen Analogien zeigte, sie erklärte die grosse Beständigkeit des Safrols, die äusserst feste Bindung des Sauerstoffs, die Entstehung der Ameisen- und Propionsäure bei der Oxydation, endlich die Thatsache, dass die Darstellung von Nitro- und Nitrosoderivaten, sowie jene einer Sulfonsäure nicht gelang. Es konnte zwar auffällig erscheinen, dass bei der Oxydation keine von Benzol derivirenden Säuren erhalten wurden, aber dies fand einigermaassen seine Erklärung in dem analogen Verhalten des Naphtalins gegen Chromsäure.

Inzwischen gelangte in der zweiten Hälfte des vorigen Jahres eine Arbeit aus dem pharmaceutischen Laboratorium in Tokio »über die Bestandtheile von Illicium religiosum« von J. F. Eijkmann[1]) in meine Hände, welche mich zu einer Revision der Arbeit über das Safrol veranlasste.

Hr. Eijkmann sah sich nach Kenntnissnahme meiner Publication über das Safrol veranlasst, die bis dahin erhaltenen Resultate seiner Untersuchung zu veröffentlichen, weil sie zum Theil mit unserer Arbeit über das Safrol zusammenfielen.

Das ätherische Oel der Blätter von Illicium religiosum (Japanisch Shikimino-ki) hatte ihm ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, das Shikimen, ferner zwei sauerstoffhaltige Körper, das Eugenol und Shikimol, geliefert. Das Letztere besitzt nach ihm alle Eigenschaften des Safrols, denselben Geruch, dasselbe specifische Gewicht, es siedet bei 229—231°, es erstarrt wie das Safrol bei —23° und schmilzt dann erst bei 8°, es besitzt dieselbe Molecular-Refraction. Diesen physikalischen Eigenschaften entspricht nach Analyse und Dampfdichte dieselbe Formel: $C_{10}H_{10}O_2$, und das ganze chemische Verhalten, von welchem er sagt: »que c'était une substance très-stable et qu'elle n'appartenait pas à la classe des phénols, des aldéhydes ou des éthers composés«, mit einem Wort, es erscheint als identisch mit dem Safrol, mit alleiniger Ausnahme seines Verhaltens bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat. Hierbei gelang es Eijkmann, neben Oxalsäure, als unmittelbares Oxydationsproduct Piperonylsäure zu erhalten. Schiff hatte diese Säure unter den Oxydationsproducten des Safrols nicht aufgefunden und daher entweder übersehen, oder sie war bei dem von ihm eingehaltenen Verfahren überhaupt nicht entstanden.

Bei der fundamentalen Bedeutung der Entstehung der Piperonylsäure aus dem Safrol für die Auffassung seiner chemischen Structur erschien ein erneutes Studium der Einwirkung des Kaliumpermanganats

[1]) Recueil de trav. chimiq. des Pays-Bas IV. 32—54.

geboten. Bei dieser Arbeit wurde ich in dankenswerther Weise von Hrn. Stud. chem. Arends unterstützt.

Eine Lösung von Kaliumpermanganat wirkt, wie dies schon Schiff fand, in jeder Concentration bei gewöhnlicher Temperatur auf Safrol ein. Gleichmässig und ruhig, wenn auch etwas langsam, geht die Oxydation mit einer Lösung von 1:40 vor sich, wie sie Eijkmann anwandte. Es wurde nach und nach Safrol bis zur völligen Entfärbung der Lösung eingetragen. Da der Manganniederschlag noch bedeutende Mengen unverändertes Safrol enthielt, so wurde er nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit auf's Neue mit Kaliumpermanganatlösung bis zu seiner vollständigen Oxydation behandelt. Die vereinigten gelben und alkalisch reagirenden Lösungen der Oxydationsproducte wurden auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei sich ein angenehmer Blumenduft bemerkbar machte, welcher in das Destillat überging, als das weitere Eindampfen in einer Retorte stattfand. Das Destillat reducirte Silbersalze, signalisirte also einen Aldehyd, welcher mit Bezugnahme auf die später aufgefundene Piperonylsäure als Piperonal angesprochen werden musste.

Der concentrirte Destillationsrückstand wurde mit Säure übersättigt. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure fiel ein schwach gelb gefärbter Niederschlag, welcher abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat wurde durch Destillation Ameisensäure erhalten und durch ihre charakteristischen Reactionen nachgewiesen.

Die ebenfalls vorhandene Propionsäure wurde durch Analyse ihres Bleisalzes identificirt.

0.350 g gaben 0.300 g $PbSO_4$ = 58.6 pCt. Blei.

$(C_2H_5COO)_2Pb$ enthalten 58.67 pCt. Blei.

Diese beiden Säuren, sowie die im Destillationsrückstand vorhandene Oxalsäure waren schon von Schiff aufgefunden und ihre Identität durch die Analyse festgestellt worden.

Der vorstehend erwähnte, durch Säuren entstandene Niederschlag wurde durch wiederholtes Auflösen in Kaliumhydroxyd, Fällen durch Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wobei sich feine, fast weisse Krystalle ausschieden, welche in kaltem Wasser unlöslich waren und bei 226° C. schmolzen.

I. 0.240 g gaben 0.508 g Kohlensäure und 0.080 g Wasser.

II. 0.197 g » 0.415 g » » 0.0705 g »

	Gefunden			Ber. für $C_8H_6O_4$
	I.	II.	III.	
C	57.70	57.46	57.70	57.83 pCt.
H	3.70	3.96	3.59	3.60 »
O	48.60	48.58	48.71	48.56 »

Zusammensetzung und Schmelzpunkt, sowie ihr Verhalten gegen Lösungsmittel liessen daher keinen Zweifel an der Identität der unter-

suchten Substanz mit der Piperonylsäure. Damit stimmte auch das Verhalten des Silber-, Blei- und Baryumsalzes überein, welche aber nicht in der zur Analyse ausreichenden Menge erhalten wurden.

Es entsteht daher bei der Oxydation des Safrols durch Kaliumpermanganat neben Kohlensäure, Ameisen- und Propionsäure auch Piperonylsäure, und zwar nicht, wie man vielleicht annehmen könnte, nur als intermediäres Product, sondern stets und bei jeder Concentration der Kaliumpermanganatlösung, allerdings nur in relativ geringer Menge, kaum 4 pCt. des angewandten Safrols. Wiederholte Versuche lehrten, dass es nicht gelingt, die Piperonylsäure durch wiederholtes Behandeln mit Kaliumpermanganat zu Oxalsäure zu oxydiren. Nach Uebersättigen der filtrirten Lösung schied sie sich unverändert aus, während Oxalsäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Unter solchen Umständen kann die von mir aufgestellte Ansicht über die Structur des Safrols nicht mehr aufrecht erhalten werden, um so weniger, als auch die Molecularrefraction dieses Körpers mit der von Eijkmann aufgestellten Formel besser, ja fast vollständig übereinstimmt.

Unter Zugrundelegung der Landolt'schen Formeln hatte O. E. Meyer[1]) die Molecularrefraction des Safrols,

$$M_A = P\frac{A-1}{\delta} = 75.25 \text{ und } \mathfrak{M}_A = \frac{P \cdot A^2-1}{\delta A^2+2} = 44.14,$$

bestimmt, während die durch Professor H. Muraoka in Tokio veranlasste Bestimmung der Molecularrefraction des Shikimols zu den Werthen führte:

$$M_A = P\frac{A-1}{\delta} = 74.92 \text{ und } \mathfrak{M}_A = \frac{P \cdot A^2-1}{\delta A^2+2} = 44.04.$$

Daraus ergiebt sich die aus den Atomrefractionen nach den Landolt'schen Zahlenwerthen für vier doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome berechnete Molecularrefraction

$$M_A = 74.9 \text{ und } \mathfrak{M}_A = 43.98,$$

während die von mir aufgestellte Formel für drei doppelte Bindungen der Kohlenstoff- und zwei doppelte Bindungen der Sauerstoffatome die berechneten Werthe

$$M_A = 74.08 \text{ und } \mathfrak{M}_A = 43.85$$

ergiebt, Werthe, welche niedriger als die beobachteten sind.

Auch das gesammte übrige chemische Verhalten des Safrols steht nicht im Widerspruch mit der Formel $C_6H_3\begin{cases}O\\O\\C_3H_5\end{cases}CH_2$. Die von Schiff studirte heftige Einwirkung der concentrirten Chlor- und Jodwasser-

[1]) Diese Berichte XVII, 1942.

stoffsäure, des Phosphorchlorids und -sulfids, welche das Safrol unter Abscheidung von kohligen Substanzen zerstörten, die Indifferenz gegen das metallische Natrium und die resultatlosen Reductionsversuche mit Zinkstaub u. s. w. treffen auch bei den analogen Methylenbenzolderivaten zu, während das Auftreten der Ameisen- und Propionsäure unter den Oxydationsproducten, sowie die Existenz eines Pentabromids des Safrols mit der Annahme einer Allylgruppe im Safrol sehr gut vereinbar ist.

Es fällt für diese Annahme aber auch das gemeinschaftliche Vorkommen der bekannten Allylbenzole in derselben und in einander nahestehenden Pflanzenfamilien ins Gewicht. In dem ätherischen Oel von Illicium religiosum hat Eijkmann

Eugenol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$, und Safrol. Shikimol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$,

nachgewiesen, während in den Früchten von Illicium anisatum das Anethol, $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$, den Hauptbestandtheil ausmacht und in der nahestehenden Familie der Lauraceen, in dem ätherischen Oel von Sassafras officinalis das Safrol zuerst aufgefunden worden und auch in dem Oel von Laurus Camphora enthalten ist.

Die Identität des Safrols und des Shikimols erscheint somit bewiesen und die von Eijkmann aufgestellte Formel $C_6H_3\begin{cases}O\\O\\C_3H_5\end{cases}\!\!>CH_2$ dem gesammten chemischen und physikalischen Verhalten dieses Körpers als des Methylenäthers eines dihydroxylirten Allylbenzols entsprechend.

Es dürfte nicht uninteressant sein, schliesslich daran zu erinnern, dass bei der Untersuchung des Safrols zunächst das physikalische Verhalten, die Molecularrefraction, diesen Körper als ein Benzolderivat erkennen liess, während zwingende chemische Gründe dieser Auffassung damals nicht zur Seite standen.

Wenn auch in jüngster Zeit die Grundlagen und Zahlenwerthe für die Berechnung der Atomrefraction angefochten worden sind, so scheinen sie doch nicht so schwankend zu sein, wie von einigen Seiten behauptet worden ist.

Breslau. Laboratorium des Professor Poleck.

232. J. Stroheeker: Erwiderung.

(Eingegangen am 3. April.)

No. 4, 1886, Seite 133 dieser Zeitschrift enthält über meine Analysen der Cerritthone von Hainstadt bei Seligenstadt (Journal für prakt. Chemie (2.) 33, S. 132—140) ein zweifelndes Referat.

Ich kann jedoch nur versichern, dass ich mich erst nach sorgfältigster Untersuchung zur Veröffentlichung meiner Resultate entschlossen habe, welche Erfahrung und nichts anderes als Erfahrung sind. Auch habe ich nicht gewagt, den Angaben der früheren Autoren zu widersprechen, obgleich diese, wie ich jetzt durch fortgesetzte Untersuchung überzeugt bin, mancher Abänderung bedürfen.

233. Lothar Meyer: Ueber die Verbrennung von Kohlenoxyd.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. April.)

Vor einigen Jahren hat Hr. K. Bötsch[1]) auf meine Veranlassung die damals nur durch eine vorläufige Mittheilung bekannt gewordene Angabe des Hrn. H. B. Dixon, dass trockenes Kohlenoxyd mit Sauerstoff nicht verbrenne, geprüft und nicht bestätigt gefunden. Diesen Widerspruch erklärt Hr. Dixon in seiner jetzt erschienenen ausführlichen Abhandlung[2]) daraus, dass Hr. Bötsch die Gase wohl nicht lange genug mit dem Phosphorsäureanhydrid in Berührung gelassen habe[3]).

Da ich diese im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche nicht in allen Einzelheiten selbst mit angesehen hatte, musste ich mein Urtheil zurückhalten, bis mir die Dixon'sche ausführliche Arbeit zugänglich wurde. Nachdem dies vor Kurzem geschehen, habe ich Hrn. Wilh. Stahl aus Altenau veranlasst, einige der Dixon'schen Versuche zu wiederholen. Nachdem ich dabei erfahren, mit welch'

[1]) Ann. Chem. 1881, 210, 213.
[2]) Lond. Phil. Trans. f. 1884, 617.
[3]) a. a. O. 633.

ausserordentlicher Sorgfalt das Trocknen zu geschehen hat, damit die von Dixon entdeckten Erscheinungen beobachtet werden können, glaube ich auch, dass die von Bötsch untersuchten Gase noch eine Spur Feuchtigkeit werden enthalten haben, welche zwar die Genauigkeit der Messungen nicht mehr merklich beeinflusste, die Entzündlichkeit des Kohlenoxydes jedoch noch bedeutend erhöhte.

Zugleich aber muss ich darauf aufmerksam machen, dass der Dixon'sche Satz in der Form, in welcher er ursprünglich ausgesprochen wurde, nicht richtig ist. Trockenes Kohlenoxyd ist nicht unentzündlich, sondern nur sehr schwer entzündlich.

Hr. W. Stahl bereitete Kohlenoxyd aus reiner ameisensaurer Magnesia und reiner Schwefelsäure. Das Gas wurde durch Kali und reine concentrirte Schwefelsäure gewaschen und über Quecksilber aufgefangen, auf dem sich Phosphorsäureanhydrid befand. Es wurde feucht analysirt.

	V	P	t	Vol. b. 0° u. 1m	
Anfangsvol.	109.00	0.55242 m	4.2°	59.30	O_2 = 83.20
+ O_2 . .	206.44	0.55475	4.8°	112.50	C = 29.46
N. d. Expl.	203.36	0.41660	5.5°	83.04	K = 59.01
− CO_2 . .	147.80	0.16613	6.0°	24.03	

Aus der Contraction C = 29.46 berechnet sich das Kohlenoxyd zu 58.92 Vol.; aus der Kohlensäure K = 59.01 übereinstimmend damit zu 59.01 Vol. Dass das Anfangsvolumen um 0.3 Vol. grösser war, wird daher rühren, dass mit dem Phosphorsäureanhydrid eine Spur Luft eingeführt worden war. Das Kohlenoxyd ist hiernach vollkommen rein und kann namentlich keinen Wasserstoff enthalten haben, weil sonst die Contraction grösser als das halbe Volumen der Kohlensäure geworden wäre.

Dieses Kohlenoxyd wurde nun trocken in dem von K. Seubert und mir beschriebenen Apparate zur Gasanalyse[1]), und zwar in der vereinfachten Form (Fig. 3 u. S. 114 a. a. O.) desselben auf seine Brennbarkeit untersucht.

Durch den vollkommen von Quecksilber entleerten Apparat wurde mehrere Tage lang ein Strom trockener Luft gezogen, derselbe dann mit destillirtem, in der Wärme getrocknetem Quecksilber gefüllt.

Das Eudiometer wurde mehrere Stunden bei 200—250° in einem nach dem Princip meiner Luftbäder[2]) construirten, zu präparativen

[1]) Ann. Chem. 1884, 226, 89 u. 114.
[2]) Diese Berichte XVI, 1087.

Arbeiten in erhitzten Glasröhren dienenden Ofen [1]) getrocknet, während mittelst der Wasserluftpumpe ein ganz schwacher Strom trockener Luft durch das fast evacuirte Rohr gezogen wurde. Nachdem das Eudiometer in diesem Strome erkaltet war, wurde durch die zum Durchleiten desselben benutzten Röhren reines trockenes Quecksilber eingelassen und das ganz gefüllte Eudiometer in der Wanne aufgestellt und mit den über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrten Gasen beschickt.

Versuch I.

	V	P	t	Vol. b. 0° u. 1 m	
CO . . .	130.18	0.15382 m	6.7°	19.54	
$+ O_2$ . .	172.91	0.20159	6.1°	34.09	$O_2 = 14.55$

Um die Gase nochmals zu trocknen, wurde Phosphorsäureanhydrid in einer etwa 5 mm weiten, beiderseits offenen Glasröhre mittelst eines in dieselbe genau passenden, gerade abgeschliffenen Glasstabes zu kleinen Cylindern gepresst, die hinreichende Festigkeit besitzen, dass man sie durch das Quecksilber in das Eudiometer einführen kann. Ein solches, etwa erbsengrosses Cylinderchen wurde mittelst eines Nickeldrahtes eingeführt und nach 24 Stunden wieder herausgezogen. An demselben blieb aber etwas von dem Gase haften, so dass dessen Volum sich etwas verkleinerte:

V	P	t	Vol.	CO
175.89	0.19466 m	7.3°	33.34	19.11
Differenz 0.75				0.43

Dies so bereitete Gemisch war durch die Funken der gewöhnlich benutzen Inductionsapparate nicht zu entzünden. Als jedoch durch die primäre Rolle eines Stöhrer'schen Inductionsapparates mittlerer Grösse [2]) der Strom von vier grossen Chromsäureelementen, wie sie mein verstorbener College V. Bruns in die chirurgische Galvanokaustik eingeführt hat [3]), geleitet wurde, entzündete der Inductionsfunke das Gemisch bei einem Drucke von 443 mm.

[1]) Beschrieben und abgebildet auf S. 14 im Preisverzeichniss von Edmund Bühler, Mechaniker in Tübingen.

[2]) Inductionsrolle 27 cm lang bei 12 cm äusserem Durchmesser.

[3]) Von Universitätsmechaniker E. Albrecht hier gefertigt; Zinkoberfläche jedes Elementes gegen 1000 qcm, Kohlenoberfläche etwa 1500 qcm.

	V	P	t	Vol.	C
N. d. Expl.	156.99	0.15679	7.7°	23.94	9.40

Verbrauntes Kohlenoxyd demnach: $2C = 18.80$ statt: 19.11.

Versuch 2. Es wurde im zweiten Versuche ebenso verfahren, nur dass, um den Verlust von Gas zu vermeiden, ein Phosphorsäurestängelchen im Quecksilber unter der Eudiometeröffnung aus dem Röhrchen herausgepresst wurde, so dass es im Eudiometer emporstieg. Da es die Messung nicht hinderte, konnte es während der ganzen Operation im Eudiometer belassen werden; es blieb 24 Stunden im Eudiometer ohne sein Ansehen nur im mindesten zu verändern. Seine Einführung war daher vielleicht ganz überflüssig; aber wir haben keine Vorsicht versäumen wollen.

	V	P	t	Vol.	
CO	135.18	0.16073 m	8.0°	21.11	$O_2 = 13.44$
$+ O_2$	182.47	0.19530	9.0	34.55	
$+ P_2O_5$ n. 24 St. . .	184.37	0.19029	6.5	34.26	$C_1 = 5.73$
N. d. Expl. b. 0.275 m	169.72	0.17268	7.4	28.53	$C_2 = 4.81$
N. d. Verbr. b. 0.427 m	151.52	0.16042	6.7	23.72	

$C_1 + C_2 = C = 10.54$

CO verbrannt: $11.46 + 9.62 = 21.08$

Die erste bei einem Drucke von 0.275 m durch den Funken des erwähnten Apparates bewirkte Explosion war unvollständig, indem nur etwas mehr als die Hälfte des Kohlenoxydes verbrannte. Nachdem der Druck bis auf 0.427 m verstärkt worden, brachte andauerndes Durchschlagen der Funken die allmähliche, aber vollständige Verbrennung des rückständigen Gases zu Stande.

Versuch 3. Verfahren wie im vorigen Versuche, nur dass das Phosphorsäureanhydrid sechs Tage mit dem Gasgemische in Berührung gelassen und darauf die Verbrennung durch etwa zwei Minuten lang unterhaltenes Durchschlagen des Funkens bei einem Drucke von 0.156 m bewirkt wurde.

	V	P	t	Vol.	
CO	102.92	0.11212	4.3°	11.36	$O_2 = 9.49$
$+ O_2$	139.20	0.15182	3.7	20.85	
$+ P_2O_5$	140.87	0.15558	4.7	21.54	$C = 5.66$
N. d. Verbr. . .	123.42	0.13128	5.5	15.88	

CO verbrannt: $2C = 11.32$

Es ist also auch nach sechstägigem Stehen der schon vorher getrockneten Gase über Phosphorsäureanhydrid das Gemisch noch vollständig verbrannt.

Das Ergebniss dieser Versuche steht im Einklange mit den neuerdings von Herrn Dixon veröffentlichten Beobachtungen[1]), nach welchen nicht nur eine Reihe von Funken, sondern auch ein in dem Gemische von Sauerstoff und Kohlenoxyd durch den Strom zum Glühen erhitzter Platindrath die Bildung von Kohlensäure bewirkt. Wenn ich recht verstehe, hat aber Herr Dixon nur auf letzterem Wege eine vollständige Verbrennung erzielt, und zwar weil, wie er selbst hervorhebt, gleichzeitig der umgekehrte Process, die Reduction der Kohlensäure:

$$2CO_2 = 2CO + O_2$$

stattfindet. Welcher von beiden Vorgängen, Oxydation und Reduction, überwiegt, hangt nach Dixon's Beobachtung von der Natur des Funkens ab. Je schwächer dieser ist, desto mehr gewinnt die Reduction die Oberhand. Darum bewirkte nur der sehr kräftige in Stahl's Analysen benutzte Funke die vollständige Oxydation, ebenso wie der sehr hell glühende Platindrath in Dixon's Versuch.

Durch diese verschiedenen Untersuchungen ist jetzt der anfangs etwas räthselhafte Vorgang vollkommen aufgeklärt. Da aber die Erkenntniss stückweise gewonnen wurde, scheint es mir nicht überflüssig, dieselbe hier kurz zusammenzufassen.

Das Kohlenoxyd ist im Stande, sich mit Sauerstoff zu verbinden, jedoch nur bei einer sehr hohen Temperatur, die ihrerseits nur durch einen sehr kräftigen Funken erzeugt wird. Die durch denselben bewirkte Entzündung kann sich aber nur schwierig weiter verbreiten, da schon ein geringer Wärmeverlust die Abkühlung unter die Entzündungstemperatur bewirkt, so dass die Verbrennung aufhört, wenn nicht von neuem Wärme zugeführt wird. Je verdünnter aber das Gasgemisch ist, desto grösser ist relativ der Verlust an Wärme, und desto weniger wird die vom Funken zuerst entzündete Menge im Stande sein, die benachbarten Schichten bis zu ihrer Entzündungstemperatur zu erhitzen. Daher die Nothwendigkeit eines sehr starken Funkens und einer nicht zu geringen Dichte des Gases als Bedingung einer fast augenblicklichen Entzündung der ganzen Masse, also einer Explosion. Schon bei einem noch unterhalb der Entzündungstemperatur des Kohlenoxydes liegenden Wärmegrade erleidet umgekehrt die Kohlensäure eine Reduction zu Kohlenoxyd und Sauerstoff. Innerhalb eines gewissen Intervalles finden Oxydation und

[1]) Abstracts of the proceedings of the Chemical Society, Session 1884 a 1885. p. 83.

Reduction neben einander statt, so dass keiner von beiden Processen vollständig die Oberhand gewinnt.

Da sowohl die Entzündung des Wasserstoff-Knallgases wie die Reduction des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd bei sehr viel niederer Temperatur erfolgen als die Entzündung des Kohlenoxyd-Sauerstoff-Knallgases, so verbrennt, wie Dixon ausführlich gezeigt hat, feuchtes oder mit Wasserstoff gemischtes Kohlenoxyd sehr viel leichter als reines. Die Entzündung kann sich in jenem besser als in diesem verbreiten, weil die Temperatur bedeutend weiter fallen darf, bevor sie unter die Entzündungstemperatur des Wasserstoffes hinab geht, die Verbrennung des letzteren aber stets wieder eine bedeutende Wärme entwickelt.

Bekanntlich erlischt eine aus einer Oeffnung brennende Kohlenoxydflamme sehr leicht, wenn die Ausströmungsgeschwindigkeit eine gewisse, gar nicht bedeutende Grösse erreicht. Die Flamme entfernt sich von der Oeffnung, sobald die Geschwindigkeit der Ausströmung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung um ein weniges übertrifft. Da mit der Entfernung von der Oeffnung und der Verbreiterung der Flamme die Strömung sich verlangsamt, so kann man bekanntlich die Flamme durch passende Regulirung der Ausströmung mehrere Centimeter entfernt von der Oeffnung schwebend erhalten. Eine geringe Verlangsamung des Stromes macht die Flamme wieder bis auf die Oeffnung herabsinken. Da nun Dixon[1]) gezeigt hat, dass im Kohlenoxydknallgase die Entzündung sich um so schneller verbreitet, je mehr Wasserdampf es enthält, so erklärt sich auch sehr einfach der kürzlich von M. Traube[2]) beschriebene hübsche Versuch, dass eine in feuchter Luft gut brennende Kohlenoxydflamme erlischt, wenn man sie in einen Kolben voll trockenen Sauerstoffes oder trockener Luft einführt. Die für feuchte Luft noch passende Ausströmungsgeschwindigkeit ist für trockene zu gross, d. h. grösser als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung, und lässt daher die Flamme erlöschen. Der Versuch wird am besten gelingen, wenn man dem Gase die möglichst grosse, in feuchter Luft gerade noch zulässige Geschwindigkeit giebt.

Einen dem des Wasserstoffes und des Wasserdampfes gerade entgegengesetzten Einfluss übt, wie G. Schlegel[3]) in einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit gezeigt hat, das Chlor aus, indem es die Verbrennung des Kohlenoxydes verhindert. Kohlenoxyd-Knallgas, mit Chlor gemischt, liess sich durch den Funken nicht entzünden und eine in Sauerstoff brennende Kohlenoxydflamme erlosch.

[1]) Lond. Phil. Trans. f. 1884, p. 640.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1890.
[3]) Ann. Chem. 1884, 226, 157.

sobald irgend erhebliche Mengen Chlor zugeleitet wurden. Worauf diese merkwürdige Wirkung beruht, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Möglicherweise waren in den allerdings getrockneten Gasen doch noch Spuren von Feuchtigkeit vorhanden, die die Entzündungstemperatur herabdrückten. Da aber, wie Bötsch[1]) und Schlegel[2]) gezeigt haben, der Wasserstoff sich nicht mit Sauerstoff verbindet, so lange er statt desselben Chlor haben kann, so muss die fördernde Wirkung der Feuchtigkeit bald aufhören, da sich aus dem reducirten Wasserstoff sofort Salzsäure bilden wird. Zu beachten ist aber auch, dass, wie ebenfalls Schlegel beobachtete, durch Chlor das Durchschlagen des Funkens sehr erschwert und dieser erheblich geschwächt wird. Eine Bildung von Phosgen findet nur in untergeordnetem Maasse statt.

Eine beachtenswerthe, für die Thermochemie wichtige Folgerung aus der von Dixon gemachten Entdeckung scheint mir die zu sein, dass zur Dissociation der Sauerstoffmolekel, O_2, eine viel stärkere Erhitzung erforderlich ist als zur Dissociation der Molekel des Wassers, H_2O. Denn der Umsatz:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

erfolgt bei einer niedrigeren Temperatur als der analoge:

$$CO + OO = CO_2 + O$$

oder wohl besser:

$$CO + OO + CO = CO_2 + CO_2.$$

Man könnte geneigt sein, dies zu Gunsten des schon vor Jahren von N. Beketoff[3]) aufgestellten Satzes anzuführen, dass die Stabilität einer Verbindung um so grösser, je weniger verschieden die Atomgewichte ihrer Bestandtheile seien. Freilich hat Beketoff diesen Satz nur für chemisch sehr verschiedene, nicht für einander ähnliche oder gleiche Atome aufgestellt. Die so schwierig zu bewirkende Dissociation der Molekeln gasförmiger Elemente scheint ihm auch für diese Geltung zu gewähren. Andererseits ist zu beachten, dass auch der Umsatz:

$$HH + OO = HOH + O$$

oder

$$HH + OO + HH = HOH + HOH$$

bei niedrigerer Temperatur erfolgt als die unmittelbare Oxydation des Kohlenoxydes, obschon auch für ihn die Zerlegung der Sauerstoffmolekel erforderlich ist.

---

[1]) A. a. O. 234.
[2]) A. a. O.
[3]) Will, Jahresbericht für 1865, 12.

Für die Anhänger des sogenannten »Grundsatzes der maximalen Arbeit« liegen hier recht unbequeme Thatsachen vor; denn für den gasförmigen Zustand haben wir nach Julius Thomsen:

$$\tfrac{1}{2}(2\,CO : O_2) = (CO.\,O) - \tfrac{1}{2}(O,\,O) = 67960\ \text{Cal.},$$
$$\tfrac{1}{2}(2\,H_2 : O_2) = (H,\,O.\,H) - \tfrac{1}{2}(O.\,O) - (H,\,H) = 57640\ \text{Cal.},$$
$$(CO : H_2O) = (CO.\,O) - (H,\,O.\,H) + (H.\,H) = 10320\ \text{Cal.},$$

also der am schwierigsten zu erzeugende Umsatz liefert die grösste Wärmemenge. Der chemische Umsatz ist ein wesentlich kinetischer Vorgang, dessen Wesen nur theilweise und einseitig in der begleitenden Wärmewirkung sich abspiegelt.

Tübingen, 24. April 1886.

234. W. Hammerschlag: Ueber einige Chlor- und Bromderivate des Anthracens.

(Eingegangen am 27. April.)

Folgende kleine Arbeit sandte ich im Januar 1880 für die Berichte ein, musste dieselbe aber zurückziehen, da die damalige Direction der Höchster Farbwerke, in deren Diensten ich mich befand, es für weise hielt, wissenschaftliche Publicationen ihrer Chemiker überhaupt principiell zu verbieten.

Ich führte diese Arbeit damals aus im Anschluss an eine frühere[1]), in der Absicht, weiteren Aufschluss zu liefern über die Constitution des Anthracens und seiner Halogenderivate. Da meine Berufsstellung mir die Fortsetzung der Arbeit nicht mehr gestattet, so gebe ich das gesammelte Material wie es ist, da ich dasselbe doch nicht ganz verloren gehen lassen will.

Dichloranthracentetrabromid.

Die Angaben von Schwarzer[2]) fand ich bestätigt, jedoch zeigte mein sehr sorgfältig gereinigtes Product den Schmelzpunkt 178°, während Schwarzer 166° angiebt. Zur Darstellung habe ich ganz reines Dichloranthracen vom Schmelzpunkt 209° angewandt. Das dar-

[1]) Diese Berichte X, 1213.
[2]) Diese Berichte X, 377.

aus erhaltene Dichlordibromanthracen schmilzt genau bei 252°, worin es, wie auch in seinen übrigen Eigenschaften, mit Schwarzer's Angaben übereinstimmt.

Dibromanthrachinon.

Es stimmt in seinen Eigenschaften mit den Angaben von Graebe und Liebermann[1]) überein, die jedoch keinen Schmelzpunkt angeben. Ich erhielt es durch Oxydation von Dichlordibromanthracen mit Chromsäure in genau theoretischer Menge. Es schmilzt bei 265°, denselben Schmelzpunkt zeigt auch das aus Tetrabromanthracen dargestellte Product. Diehl's[2]) Angabe von 236.5° bezieht sich offenbar auf ein unreines Product. Der daraus in der Kalischmelze entstehende Farbstoff ist reines Alizarin. Die Brombestimmung gab sehr gut stimmende Zahlen.

Dichlordibromanthracentetrabromid.

Dichlordibromanthracen nimmt, Bromdämpfen ausgesetzt, 4 Atome Brom auf. Das Reactionsproduct, ein weisses Pulver, wurde mit Aether ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält weisse, glänzende Nadeln, die bei 212° schmelzen. Analyse: 0.590 g Substanz lieferten 1.148 g Ag(Cl Br), berechnet für $C_{14}H_6Cl_2Br_2 . Br_4$ = 1.150 g. Der Körper ist in allen Lösungsmitteln mehr oder weniger schwer löslich.

Tetrabromdichloranthracen.

Es entsteht aus der vorigen Verbindung mit alkoholischem Kali in theoretischer Menge, krystallisirt in schönen, goldgelben Nadeln, die bei 380° noch nicht schmelzen, und ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; das beste Lösungsmittel ist Steinkohlennaphta. Analyse: 0.328 g Substanz gaben 0.604 g Ag(Cl Br), berechnet für $C_{14}H_4Cl_2Br_4$ = 0.605 g.

Das Tetrabromdichloranthracen nimmt ebenso wie das Hexabromanthracen kein Brom mehr auf, wenn es längere Zeit dessen Dämpfen ausgesetzt wird. Rauchende Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe auf. Durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig erhält man genau die berechnete Menge Tetrabromchinon, welches mit dem von mir aus Hexabromanthracen erhaltenen völlig identisch ist.

Dichloranthracentetrachlorid.

Dasselbe wurde zuerst von Graebe und Liebermann erwähnt, wie es scheint aber nicht isolirt. Später wurde dieser Körper von Diehl

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 290.
[2]) Dissertation. Zürich 1877.

beschrieben, jedoch offenbar in sehr unreinem Zustande. Diehl[1]) erhielt denselben bei einer Temperatur von 230°, und das entstandene Product soll sich schon bei 143—145° wieder zersetzen. Liebermann und Lindemann[2]) beschreiben ebenfalls ein aus Nitrosoanthracen erhaltenes Dichloranthracentetrachlorid, das sich von meinem Product nur durch den Schmelzpunkt unterscheidet; bei wiederholter Untersuchung dürften sich die beiden Verbindungen doch wohl als identisch erweisen. Ich verfuhr zur Darstellung folgendermaassen: Sehr sorgfältig gereinigtes Anthracen von 98.5 pCt. Reingehalt wurde in 4 bis 5 Theilen Benzol suspendirt und Chlor eingeleitet. Zunächst geht das Anthracen in Lösung, dann erfolgt Ausscheidung von Dichloranthracen, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors wieder in Lösung geht, wahrscheinlich unter Bildung von Dichloranthracendichlorid. Ist diese Phase erreicht, so leitet man noch eine Zeit lang Chlor ein, destillirt etwa ⅓ des Benzols ab und lässt einige Zeit stehen. Die Masse erstarrt zu einem Brei von ausgeschiedenem Dichloranthracentetrachlorid, das in zarten, dünnen, weissen Nadeln auskrystallisirt. Dasselbe wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt, dem etwas Alkohol zugesetzt war. Man erhält so zarte, farblose Nadeln, die getrocknet ein weisses Pulver darstellen. Bei der Chlorbestimmung fand ich 54.51 pCt. Chlor, berechnet 54.75 pCt. Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich, leicht löslich in Benzol und schmilzt bei 187° unter Entwicklung von Salzsäure. Ganz dieselben Resultate erhielt ich, wenn statt des Anthracens Dichloranthracen mit Chlor behandelt wurde. Der Schmelzpunkt wurde stets constant und scharf gefunden.

Tetrachloranthracen

wird aus der vorhergehenden Verbindung durch Behandlung mit alkoholischem Kali erhalten. Das Tetrachloranthracen krystallisirt in hell goldgelben Nadeln, die bei 164° schmelzen; es ist fast in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Man muss sehr reines Dichloranthracentetrachlorid zur Darstellung verwenden, da man sonst kein schön krystallisirendes Product erhält und keinen scharfen und constanten Schmelzpunkt erzielt. Die Chlorbestimmung gab 44.82 pCt. Chlor, berechnet 44.93 pCt.

Graebe und Liebermann gaben für ihr Tetrachloranthracen den Schmelzpunkt 220° an. Sie hatten jedoch, wie schon aus dem von ihnen zu hoch gefundenen Chlorgehalt und aus der Unreinheit des aus ihrem Product erhaltenen Dichloranthrachinons hervorgeht, keinen reinen Körper in Händen. Ebenso war Diehl's Product unrein.

[1]) Dissertation. Zürich 1877.
[2]) Diese Berichte XIII, 1584.

Dichloranthrachinon.

Durch Oxydation des Tetrachloranthracens mit Chromsäure und Eisessig erhalten; 1.054 g davon lieferten 0.918 g Dichlorchinon, berechnet 0.923 g. In Bezug auf seine Löslichkeit steht er dem Anthrachinon sehr nahe. Aus Eisessig krystallisirt es in prachtvoll glänzenzenden, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 205°. Graebe und Liebermann geben selbst an, den Körper nicht ganz rein erhalten zu haben und schieben den zu hoch gefundenen Chlorgehalt ihres Productes auf die unvollkommene Oxydation ihres Tetrachloranthracens. Es ist jedoch viel wahrscheinlicher, dass das Dichlorchinon theilweise höher gechlort war, was ja eine nothwendige Folge war von dem ebenfalls zu hohen Chlorgehalt des angewandten Tetrachloranthracens.

Diehl beschreibt ebenfalls das Dichlorchinon und giebt an, dass es mit Graebe und Liebermann's übereinstimme. Diese Uebereinstimmung scheint sich auch auf die Verunreinigungen erstreckt zu haben. Eine Schmelzpunktsangabe wurde bisher nicht gemacht.

Der in der Natronschmelze aus dem Dichloranthrachinon entstehende Farbstoff ist, wie schon Graebe und Liebermann angeben, reines Alizarin, ohne Beimengung der aus den Anthrachinondisulfosäuren entstehenden Purpurine.

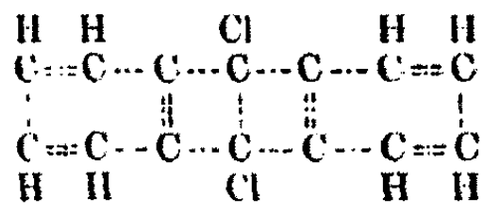
Ueber die Constitution des gechlorten und gebromten Anthracens ist bis jetzt, das gewöhnliche Dibrom- und Dichloranthracen ausgenommen, nichts bekannt. Die Kalischmelze leistet in dieser Richtung keine Dienste, da aus Mono-, Di-, Tri- und Tetrabrom- und Chloranthrachinon das nämliche Alizarin in mehr oder weniger reinem Zustande entsteht. Ein bis jetzt merkwürdiger Weise noch nicht beobachtetes Verhalten der Tetrachloride und -bromide der Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Anthracens scheint jedoch in hohem Grade geeignet, zur Aufklärung dieser Fragen beizutragen. Während die Substitutionsproducte sich nur bis zu den betreffenden Chinonen oxydiren lassen, erhält man aus den Tetrachloriden und -bromiden sehr leicht weiter oxydirte Körper, wahrscheinlich die entsprechenden Phtalsäuren. Oxydirt man z. B. Dichloranthracentetrachlorid durch längeres Kochen mit Salpetersäure von 1.35 specifischem Gewicht, so erhält man eine Säure, die wohl Dichlorphtalsäure sein dürfte. Die Chlorbestimmung des unvollständig gereinigten Productes ergab 26 pCt. Chlor. Mit Resorcin giebt die Säure einen Fluorescein-artigen Farbstoff.

Leider kann ich die Untersuchung dieser Reaction nicht fortsetzen.

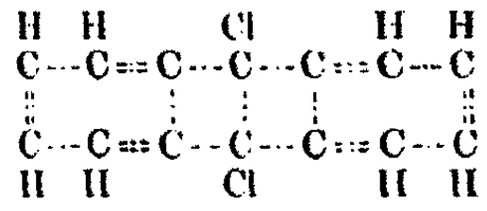
Bei der Verfolgung der Substitution des Anthracens mit Chlor und Brom, leitete mich der Gedanke, die Grenze für die Substitutionsfähigkeit festzustellen und auch speciell für die Additionsfähigkeit. Letztere erreicht ihre Grenze bei dem sechsfach substituirten Anthracen, bei welchem auch eine leichte und glatte Substituirung ihre Grenze

erreicht. Wie aus den Versuchen von Diehl und Anderen hervorgeht, findet eine weitere Ersetzung der noch vorhandenen 4 Wasserstoffatome nur bei sehr hoher Temperatur in unglatter Weise und unter Zerfall des Moleküls in Perchlormethan- und -äthan statt. Es folgt daraus, dass jedenfalls im Anthracen 4 Wasserstoffatome in anderer Weise gebunden sein müssen als die übrigen 6 Atome, oder doch jedenfalls nicht leicht ersetzt werden können, ohne den Zerfall des Moleküls herbeizuführen. Es legt dieses die Annahme nahe, dass dabei die doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome des Anthracenmoleküls eine Rolle spielen müssen und die Art wie diese vertheilt sind. So ist es jedenfalls denkbar, dass die beiden folgenden Formeln in Betracht kämen.

1)



2)



Wenn ich auch nicht für den vorliegenden Fall für die eine oder andere eintreten will, so scheint mir doch soviel wahrscheinlich, dass es nicht gleichgültig ist, wie in denselben die doppelten Bindungen vertheilt sind, und dass daraus die vorhandenen Thatsachen erklärt werden könnten.

Da ich, wie schon erwähnt, diese Arbeit nicht fortsetzen kann, thut es mir leid, nicht weiteres zur Lösung der angeregten Fragen beitragen zu können, und hoffe, dass andere später eine Lösung versuchen möchten.

Elberfeld, den 26. April 1886.

235. Moritz Traube: Ueber die Constitution des Wasserstoffhyperoxyds.

(Eingegangen am 17. April.)

Das Wasserstoffhyperoxyd kann nach meinen Untersuchungen nicht, wie man bisher annahm[1]), dieselbe Constitution besitzen, wie die Hyperoxyde des Mangans, Bleis, Silbers. Denn im Gegensatz zu diesen letzteren entsteht es am negativen[2]) Pol des galvanischen Stroms und wird zerstört am positiven Pol[3]).

Ferner reducirt es alle kräftigen Oxydationsmittel, wie Uebermangan- und unterchlorige Säure, Ozon, Silber- und Quecksilberoxyd u. s. w. und wird (anscheinend katalytisch) durch die Hyperoxyde des Bleis und Mangans zersetzt.

Endlich bildet es sich niemals bei der Oxydation des (an Palladium gebundenen) Wasserstoffs durch oxydirende Sauerstoffverbindungen oder nascirenden Sauerstoff[4]).

Während ferner die Oxyde des Mangans, Bleis, Silbers verhältnissmässig leicht in Hyperoxyde übergeführt werden können, gelingt es auf keine Weise, Wasser zu Hyperoxyd zu oxydiren[5]).

Wasserstoffhyperoxyd entsteht nach meinen vielfältigen Untersuchungen nur bei Anwesenheit gewöhnlichen Sauerstoffs, d. h. des **molekularen** Sauerstoffs, nicht aber durch Sauerstoffatome, die nicht zum Molekül vereinigt sind.

Wie schon erwähnt, entsteht es bei der Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure am negativen Pol, wenn molekularer Sauerstoff als

---

[1]) Vergl. z. B. Geuther, Ann. Chem. Pharm. 224, 213.

[2]) M. Traube, diese Berichte XV. 2434. Diese für die Erkenntniss der Natur des Wasserstoffhyperoxyds wichtigste Thatsache ist anscheinend nicht genügend beachtet worden. (Richarz nimmt immer noch als selbstverständlich an, dass Wasserstoffhyperoxyd am positiven Pol entsteht. Wiedem. Ann. 1885, 14, 183.) Leitet man durch sehr verdünnte Schwefelsäure einen schwachen galvanischen Strom, so kann nach einiger Zeit Wasserstoffhyperoxyd in der Säure nachgewiesen werden. Trennt man die beiden Elektroden durch ein Diaphragma von gebranntem Thon oder Pergamentpapier, so entsteht an keinem der beiden Pole das Hyperoxyd. Leitet man jedoch Luft durch die den negativen Pol umgebende Flüssigkeit, so entsteht Wasserstoffhyperoxyd in reichlicher Menge, während am positiven Pol keine Spur sich bildet. In dem ersten Fall ist es demnach lediglich der vom positiven zum negativen Pol wandernde Sauerstoff, welcher sich mit dem Wasserstoff am negativen Pol zu Hyperoxyd vereinigt.

[3]) Schoene, Ann. Chem. Pharm. 197, 163.

[4]) M. Traube, diese Berichte XV. 2439.

[5]) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1885.

Luft oder als freier Sauerstoff vorhanden ist. Benutzt man jedoch in dem erwähnten Versuch, anstatt Luft durchzuleiten, eine mit Bleihyperoxyd überzogene Bleistange als negative Elektrode, so entsteht kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern lediglich Wasser. Es vermögen sich daher die beiden im Bleihyperoxyd enthaltenen Sauerstoffatome nicht mit Wasserstoff zu Hyperoxyd zu verbinden.

Ferner entsteht Wasserstoffhyperoxyd bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis, Eisens, Palladiumwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Wasser. Dieses letztere wird hierbei zerlegt und Wasserstoffatome desselben verbinden sich mit Sauerstoffmolekülen zu Hyperoxyd[1]).

In ähnlicher Weise entsteht es bei der langsamen Verbrennung des Kupfers durch Luftsauerstoff bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure oder des kohlensauren Ammons[2]).

Selbst in Glühhitze entsteht durch Verbrennung von Wasserstoff oder Kohlenoxyd[3]) mittelst molekularen Sauerstoffs Wasserstoffhyperoxyd.

Dagegen entsteht nach meinen Beobachtungen keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd, wenn Wasserstoff selbst in raschem Strom über glühendes Kupferoxyd geleitet wird, ebensowenig, wenn eine Palladiumwasserstoffplatte als positive Elektrode benutzt wird[4]).

Wir sehen demnach, dass die Sauerstoffatome den Wasserstoff lediglich zu Wasser oxydiren und dass ausschliesslich die Sauerstoffmoleküle die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bewirken.

Alle diese Thatsachen, überhaupt alle bisher räthselhaften Reactionen des Wasserstoffhyperoxyds lassen sich leicht und auf einfache Weise erklären, wenn man die von Kekulé aufgestellte Hypothese, dass nicht nur Atome, sondern auch Moleküle sich mit einander zu vereinigen vermögen, dahin erweitert, dass man annimmt, die Moleküle des Sauerstoffs können sich auch mit Atomen vereinigen, ein Sauerstoffmolekül $|O{=}O|$ besitze zwei Valenzen, welche ganz unabhängig von den beiden im Molekül gesättigten Valenzen der Sauerstoffatome ihm selbst eigen sind, so dass die Moleküle des Sauerstoffgases gerade so wie die einatomigen Moleküle des gasigen Quecksilbers zwei Affinitäten äussern können.

Wasserstoffhyperoxyd entsteht, sobald ein Sauerstoffmolekül $|\overset{\text{II}}{O}{=}O|$ sich mit 2 Atomen Wasserstoff verbindet: $H{-}|O{=}O|{-}H$.

[1]) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1877.
[2]) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1887.
[3]) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1890 u. 1894. Kohlenoxyd verbrennt bekanntlich nur bei Gegenwart von Wasser zu Kohlensäure.
[4]) M. Traube, diese Berichte XV, 2439.

Im Wasserstoffhyperoxyd sind die beiden Wasserstoffatome nur lose an das Sauerstoffmolekül gebunden; daher ihre energische Reductionskraft. Aber durch die Vereinigung des Sauerstoffmoleküls mit den Wasserstoffatomen wird, wegen der concurrirenden Anziehungskraft der Sauerstoffatome zu den Wasserstoffatomen, der innige Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome unter einander gelockert. Daher zersetzt sich schon durch Erhitzen das Wasserstoffhyperoxyd in Sauerstoff und Wasser. Dass jedoch das Sauerstoffmolekül als solches im Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, wird durch die Thatsache bewiesen, dass, wenn das Hyperoxyd durch Oxydationsmittel oxydirt wird, der in Freiheit *gesetzte* Sauerstoff *durchaus nicht* die Eigenschaften von nascirendem, sondern von gewöhnlichem inactivem Sauerstoff besitzt:

Bringt man in eine Mischung von 10 ccm 2.4procentigen Wasserstoffhyperoxyd und 1—3 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Volum derselben auf 5 Volumen Wasser) 0.25 g Manganhyperoxydhydrat, so wird dasselbe rasch reducirt und geht unter stürmischer Sauerstoffentwicklung in Lösung über. Ist hierbei Indigosulfosäure zugegen, so wird dieselbe nach meinen Beobachtungen nicht oxydirt.

Auch der (bei Abwesenheit von Säure) durch Blei- oder Manganhyperoxyd aus Wasserstoffhyperoxyd katalytisch freigemachte Sauerstoff verhält sich im nascirenden Zustand gegen Indigosulfosäure durchaus passiv.

Die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes durch oxydirende Agentien findet in der Weise statt, dass sein schwach gebundener Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff der Oxydationsmittel, bezw. mit Chlor, Brom, vereinigt, während das Sauerstoffmolekül als solches in Freiheit gesetzt wird, wie durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:

a) $Mn_2O_7 . K_2O + 5\,H_2(O_2) = 2\,MnO + K_2O + 5\,H_2O + 5\,(O_2)$ [1]),

b) $H_2(O_2) + O . (O_2) = H_2O + 2(O_2)$,

c) $H_2(O_2) + 2Cl = 2\,HCl + (O_2)$.

Das Wasserstoffhyperoxyd verhält sich bezüglich seines Reductionsvermögens wie Palladium- oder Schwefelwasserstoff.

Andererseits findet die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch reducirende Körper stets in der Weise statt, dass es sich in 2 Hydroxyle spaltet, welche letztere in Verbindung treten:

$$H_2O_2 + Zn = Zn(OH)_2.$$
$$H_2O_2 + Pb = Pb(OH)_2.$$
$$H_2O_2 + SO_2 = SO_2(OH)_2,$$
$$4\,H_2O_2 + PbS = PbS(OH)_8 = PbSO_4 + 4\,H_2O.$$

[1]) Bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure.

Die scheinbar katalytische Wirkung des Blei- oder Manganhyperoxyds beruht darauf, dass zunächst deren Reduction unter Freiwerden von Sauerstoffmolekülen und Bildung von Wasser und dann wieder eine Oxydation der entstandenen Oxyde stattfindet. In der That hat bereits Thenard [1]) bei Anwendung von concentrirtem Wasserstoffhyperoxyd grössere Mengen anderer Oxyde des Bleis nachgewiesen.

Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Edelmetalle kann mit Sicherheit nicht erklärt werden, so lange das Problem der auch in zahlreichen anderen Reactionen sich äussernden katalytischen Wirkungen der Edelmetalle noch nicht gelöst ist.

Die jetzt allgemein angenommene Hypothese (Brodie [2]), Clausius [3])), die reducirende Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds beruhe darauf, dass ein Sauerstoffatom desselben mit je einem Sauerstoffatom des Oxydationsmittels sich zum Molekül vereinige, ist schon darum nicht haltbar, weil, wie vorher erwähnt, der sich entwickelnde Sauerstoff nicht die oxydirenden Eigenschaften nascirender Atome besitzt. Er ist molekular schon im Entstehungszustand. Abgesehen davon zeigt das Wasserstoffhyperoxyd ein ganz anderes Verhalten, wie die nach dieser Hypothese analog zusammengesetzten Hyperoxyde des Mangans, Bleis, Silber. Diese letzteren entwickeln bei gegenseitiger Berührung Sauerstoffgas nicht, verhalten sich überhaupt passiv gegen leicht reducirbare Körper, wie Uebermangansäure, Chromsäure, Ozon u. s. w. und wirken lediglich oxydirend.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds bei der »langsamen Verbrennung« durch dessen bisher angenommene Constitution nicht erklärbar ist. Wie ich nachgewiesen habe, werden bei der langsamen Verbrennung des Zinks anwesende Indigosulfosäure, Ammoniak oder Kohlenoxyd [4]) nicht oxydirt. Es kann also schon aus diesem Grunde das bei dieser Verbrennung auftretende Wasserstoffhyperoxyd nicht durch höhere Oxydation von Wasser oder Wasserstoff entstanden sein. Diese Thatsache führte nicht nur zur Ermittelung der Constitution des Wasserstoffhyperoxyds, sondern auch zu einer neuen Theorie der Verbrennung, nach welcher der moleculare Sauerstoff zunächst als solcher in Wasserstoffhyperoxyd übergeht und dann erst einer Spaltung unterliegt.

---

[1]) Thenard, Traité de Chim. I, 217.
[2]) Brodie. Chem. Centralbl. 1863, 77. Philos. Trans. 1850, II, 759.
[3]) Clausius, Ann. Chem. Pharm. 103, 650.
[4]) M. Traube, diese Berichte XV, 664 und XVI, 128.

236. Moritz Traube: Ueber Sauerstoffmolekülverbindungen.

(Eingegangen am 17. April.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich nachzuweisen gesucht, dass die beiden Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd als Molekül enthalten sind. Dieselbe Annahme muss auch bei denjenigen Hyperoxyden gemacht werden, welche durch verdünnte Säuren in Wasserstoffhyperoxyd übergehen, da die Entstehung des letzteren allemal an die Mitwirkung von molekularem Sauerstoff geknüpft ist. Es sind dies die Hyperoxyde des Kaliums, Natriums, Baryums, Strontiums, Calciums, Zinks[1]), Cadmiums, Kupfers[2]) und Didyms[3]). Diese Hyperoxyde zeigen auch dieselben Reactionen, namentlich dasselbe Reductionsvermögen, z. B. gegen Kaliumpermanganat[4]), wie das Wasserstoffhyperoxyd. So weit sie genau erforscht sind, besitzen diese Peroxyde die Zusammensetzung M'_2O_2 oder $M''O_2$[5]), so dass auch sie den Beweis liefern, dass das Sauerstoffmolekül ebenso, wie das Sauerstoffatom, aber unabhängig von diesem, zweiwerthig auftritt. Nur dem Didymhyperoxyd wird die Zusammensetzung Di_2O_5 zugeschrieben; allein nach den neuesten Untersuchungen[6]) über das Didym muss diese Formel sehr bezweifelt werden.

Alle diese Hyperoxyde unterscheiden sich wesentlich von denen des Mangans, Bleis, Silbers, Kobalts, Nickels, Wismuths, Thalliums, welche sämmtlich am positiven Pol des galvanischen Stroms entstehen und ich schlage daher für erstere den Namen Holoxyde (*ὅλος*, ganz, weil sie ein Sauerstoffmolekül unzerlegt enthalten) vor,

---

[1]) Haass, diese Berichte XVII, 2249.

[2]) Krüss, diese Berichte XVII, 2593.

[3]) Piccini, diese Berichte XVIII, Ref. 255.

[4]) Nur Kupferhyperoxyd reducirt nach meinen Beobachtungen Kaliumpermanganat, wenn dessen Lösung neutral ist oder kohlensaures Natrium enthält, nicht, wohl aber (unter stürmischer Sauerstoffentwicklung), wenn kaustisches oder kohlensaures Ammon zugegen ist. Dies erklärt sich dadurch, dass das Kupfer als solches (selbst als sehr dünner Drath) zu dem atomistischen Sauerstoff des Kaliumpermanganats in den ersteren Fällen nur schwache Verwandtschaft äussert, dasselbe aber sehr energisch reducirt bei Gegenwart von kohlensaurem Ammon.

[5]) Das Kalium bildet ausser dem Dioxyd noch ein Tetroxyd (K_2O_4), das offenbar 2 Molekule Sauerstoff enthält.

[6]) Cleve, diese Berichte XVIII, Ref. 318; Auer v. Welsbach, Monatshefte f. Chem. 6, 477.

während der Name Hyperoxyde den höheren Oxyden der letzteren Metalle, die atomistischen Sauerstoff enthalten, verbleiben mag. Alle Holoxyde müssen naturgemäss eine paare Anzahl von Sauerstoff enthalten; es kann deshalb, entgegen der bisherigen Annahme, kein Hyperoxyd, welches eine ungerade Zahl von Sauerstoffatomen besitzt, wie z. B. Co_2O_3, Ni_2O_3, Ti_2O_3, mit Säuren Wasserstoffhyperoxyd liefern.

Zu den Holoxyden ist auch die Verbindung TiO_2Fl_2 zu zählen, welche mit Flusssäure nach der Gleichung $TiO_2Fl_2 + 2HFl = TiFl_4 + H_2O_2$ sich zersetzt.[1]) Das Titan würde demnach auch in der Verbindung $Ti(O_2)Fl_2$ vierwerthig sein.

Das Ozon ist die Verbindung eines Atoms mit einem Molekül Sauerstoff, $O(O_2) = O_3$, weil es fast stets in der Weise wirkt, dass nur ein Atom Sauerstoff verwendet wird, während zugleich inactiver Sauerstoff frei wird[2]):

$$H_2(O_2) + O(O_2) = H_2O + 2(O_2),$$
$$2Ag + 2O(O_2) = Ag_2O_2 + 2(O_2),$$
$$2KJ + H_2O + O(O_2) = 2KOH + J_2 + (O_2).$$

Unter dem Einfluss des Sonnenlichtes nehmen zahlreiche, insbesondere flüchtige, organische Körper, wie Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol, Terpentin-, Citronen-, Wachholderbeeröl direct Luftsauerstoff auf und bilden Holoxydverbindungen, die mit Wasser Wasserstoffholoxyd erzeugen.

Das von Brodie[3]) auf anderem Wege dargestellte Acetylhyperoxyd ist ebenfalls eine Holoxydverbindung, da sie mit Barytwasser Baryumholoxyd liefert.

Endlich gehört zu den Holoxyden das Oxyhämoglobin, der einzige Körper, der sich mit molekularem Sauerstoff verbindet und ihn als solchen schon bei verringertem Druck wieder entlässt.

Wie man sieht, fallen die Holoxyde mit den Antozoniden Schönbein's zusammen, das Ozon ausgenommen, das von Schönbein zu den Ozoniden gestellt wurde. Die Ozonide Schönbein's

---

[1]) Piccini, diese Berichte XVIII, Ref. 255.

[2]) Durch manche organische Stoffe, wie Terpentinöl, Aether, Indigoschwefelsäure, wird das Gesammtmolekül des Ozons absorbirt. Hierbei erzeugt aber das in ihm enthaltene Sauerstoffmolekül eine organische Sauerstoffmolekülverbindung (s. w. unten), welche mit Wasser Wasserstoffholoxyd erzeugt. (Vergl. Berthelot, Chem. Centralbl. 1881, 534.) Das Wasserstoffhyperoxyd entsteht also auch hier nicht, wie man bisher angenommen hat, durch Oxydation von Wasser mittelst Sauerstoffatomen.

[3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 212.

sind Körper, die lose gebundene und eben nur deshalb kräftig wirksame Sauerstoffatome enthalten, oder, wie die Halogene, Sauerstoffatome aus Wasser frei machen. Das Ozon selbst verdankt seine chemische Activität ebenfalls dem schwach gebundenen Sauerstoffatom, wäre demnach sowohl ein Ozonid, als ein Holoxyd.

---

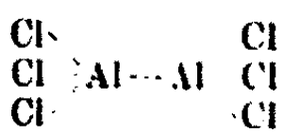
237. Moritz Traube: Ueber den Wechsel der Valenz und über Verbindungen von Molekülen mit Atomen.

(Eingegangen am 17. April.)

Der Sauerstoff bildet, wie in den vorangehenden Abhandlungen nachgewiesen wurde, mit dem Wasserstoff, den Alkali-, Erdalkali- und einigen Schwermetallen 2 Reihen von Verbindungen, Oxyde und Holoxyde. Wäre nicht nachgewiesen, dass der Sauerstoff in letzteren als Molekül enthalten ist, so würde man zu der Annahme gezwungen sein, dass dieses, sonst immer zweiwerthige Element in einer Reihe von Fällen einwerthig ist.

Es giebt nun auch andere Elemente, die mehr, als eine Reihe von Verbindungen bilden, in denen sie anscheinend verschiedenwerthig auftreten, und es liegt die Vermuthung nahe, dass auch hier die Ursache der wechselnden Valenz in der Fähigkeit dieser Elemente zu suchen ist, gleich dem Sauerstoff als geschlossene Moleküle in Verbindungen einzutreten. In der That giebt es Fälle, in denen eine derartige Annahme kaum zu umgehen ist.

Das Aluminium ist, wie aus seinen organischen Verbindungen $(C_2H_5)_3Al$ und $(CH_3)_3Al$ hervorgeht, unzweifelhaft dreiwerthig. Seine Halogenverbindungen müssten demnach auf 1 Atom des Metalls 3 Atome Chlor, Brom oder Jod enthalten. Statt dessen besitzen sie, wie aus ihrer Dampfdichte hervorgeht, die Zusammensetzung Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Al_2J_6 und um diese Zusammensetzung, die sich selbst in sehr hohen Temperaturen nicht ändert, aus den Valenzen der Atome erklären zu können, ist man genöthigt, dem Aluminium trotz der durch die organischen Verbindungen erwiesenen Dreiwerthigkeit, mindestens vier Valenzen zuzuschreiben:



Dieser anscheinend unlösbare Widerspruch der Thatsachen schwindet, sobald man annimmt, dass das Aluminiumatom constant dreiwerthig ist, dass aber 2 Atome unter gegenseitiger Sättigung ihrer Valenzen ein Molekül bilden, dass als solches, ohne directen Zusammenhang mit den Valenzen seiner Atome, sechswerthig ist. $\overset{VI}{Al\equiv\equiv Al}$. Hiernach sind sämmtliche Verbindungen des Aluminiums mit Ausnahme der organischen, Verbindungen des Aluminiummoleküls.

Eine Bestätigung dieser Annahme liefert das dem Aluminium nahestehende Gallium. Seine Dampfdichte bei 270° entspricht der Formel Ga_2Cl_6, bei 440° der Formel $GaCl_3$. Sein Molekül ist sechs-, sein Atom nur dreiwerthig.

Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Chrom sind, wie aus ihren Oxydulverbindungen hervorgeht, zweiwerthig. Die Zweiwerthigkeit dieser Metalle wird bestätigt durch die Isomorphie ihrer Oxydulverbindungen mit den Magnesiumverbindungen und aus der Vertretbarkeit jener Metalle durch die Metalle der Magnesiumgruppe in den natürlich vorkommenden Carbonaten, Olivinen, Spinellen, Phosphaten und Arseniaten.

Dagegen ist das geschlossene Molekül dieser Elemente (oder wie man es bis jetzt aufgefasst hat: das Doppelatom) stets sechswerthig. Durch die Dampfdichte ist die Zusammensetzung des Eisenchlorids als Fe_2Cl_6 (nicht etwa $FeCl_3$) festgestellt.

Das Kupfer und Quecksilber sind als Atome (in ihren Oxydverbindungen) zweiwerthig. In den Oxydulverbindungen aber treten sie als doppelatomige Moleküle auf, die ebenfalls zweiwerthig sind.

In der That hat das Kupferchlorür seiner Dampfdichte nach nicht die Formel CuCl (wonach es einwerthig wäre), sondern Cu_2Cl_2. Im Kupferwasserstoff ist 1 Molekül Kupfer mit 2 Atomen Wasserstoff zu $Cu\equiv\equiv CuH_2$, im Kupferquadrantoxyd sind 2 Moleküle Kupfer mit 1 Atom Sauerstoff zu $\begin{matrix} Cu\equiv\equiv Cu \\ \diagdown\!\!\diagup\, O \\ Cu\equiv\equiv Cu \end{matrix}$ verbunden.

Das Silber, dessen Verbindungen so grosse Aehnlichkeit mit den Kupfer- und Quecksilberoxydulverbindungen besitzen, tritt jedenfalls ausschliesslich als Molekül auf. So wäre Chlorsilber $Ag\equiv\equiv AgCl_3$, Silberoxyd $Ag\equiv\equiv AgO$ und das Silbermolekül zweiwerthig. Als Beweis für diese Annahme kann die Existenz des Silberquadrantoxyds, $Ag_4O = \begin{matrix} Ag\equiv\equiv Ag \\ \diagdown\!\!\diagup\, O \\ Ag\equiv\equiv Ag \end{matrix}$ gelten. Wäre das Silber einwerthig, so könnten sich nicht 4 Atome desselben mit 1 Atom

Sauerstoff verbinden. Auf chemischem Wege ist sein Molekül überhaupt nicht spaltbar.

Besonders lehrreich ist das Verhalten des Arsens, das, wie die Gasdichte beweist, aus vier Atomen besteht. Als solches vieratomiges Molekül tritt es auch in Verbindung mit Sauerstoff auf, denn bekanntlich führt der Dampf der arsenigen Säure zu der Formel As_4O_6.

Der Nachweis, dass es Moleküle giebt, die, wie Atome, mit einer ihnen eigenthümlichen Werthigkeit in Verbindungen [1]) eintreten, steht nicht im Widerspruch mit der Werthigkeitslehre, sondern ist eine Erweiterung derselben, die schon jetzt in einigen Fällen eine schärfere Gruppirung der Elemente ermöglicht. So stehen Eisen und Chrom nicht dem dreiwerthigen Aluminium nahe, sondern sie gehören in die grosse Gruppe der zweiwerthigen Metalle, die in folgende Untergruppen zerfallen:

1) Metalle, die immer nur als zweiwerthige Atome in Verbindungen eintreten: Baryum, Calcium, Strontium, Magnesium, Zink, Cadmium, Beryllium.

2) In solche, die nicht nur als zweiwerthige Atome, sondern auch als Moleküle eintreten, die sechswerthig sind: Eisen, Mangan, Nickel, Cobalt, Chrom.

3) In solche, die ebenfalls nicht nur als zweiwerthige Atome, sondern auch als Moleküle eintreten, die aber zweiwerthig sind: Kupfer, Quecksilber. An diese reiht sich das Silber, das immer als zweiwerthiges Molekül eintritt.

Ob die Fähigkeit, sich geschlossen mit Atomen verbinden zu können, nur auf Moleküle, die aus Atomen eines und desselben Elementes bestehen, beschränkt ist, oder ob sie auch bei solchen Molekülen vorkommt, die aus Atomen verschiedener Elemente zusammengesetzt sind, bleibt vorläufig dahingestellt. — Ich hoffe später darauf zurückkommen zu können.

---

[1]) Man könnte sie Molekülatomverbindungen nennen zur Unterscheidung von den molekularen Verbindungen, die durch Addition von Molekülen entstehen.

238. Carl Friedheim: Ueber die v. Klobukow'sche neue quantitative Bestimmungsmethode des Schwefels.

(Eingegangen am 29. April.)

Im Jahrgang XVIII, S. 1861 dieser Berichte beschreibt Hr. v. Klobukow ein Verfahren, welches den Zweck verfolgt, die Gesammtmenge des Schwefels in durch Säuren zersetzbaren Schwefelverbindungen maassanalytisch zu bestimmen.

Ebenso wie der Schwefelgehalt von Verbindungen, die sich mit Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzen, in bekannter Weise durch Einleiten des Zersetzungsproductes in eine titrirte Jodlösung maassanalytisch bestimmt werden kann, ist dies auch bei solchen Verbindungen möglich, die sich mit Säuren unter Schwefelabscheidung oder Entwickelung von schwefliger Säure zersetzen, wenn hierbei Zink zugegen ist. Durch den Wasserstoff im status nascens sollen auch diese Zersetzungsproducte in Schwefelwasserstoff übergeführt werden.

Die Ausführung des Versuches geschieht in der Weise, dass die Lösung der betreffenden Substanz mit Zink zusammen in einen geräumigen (500 ccm fassenden) Kolben gebracht wird. Durch ein Trichterrohr fliesst die zur Zersetzung dienende Chlorwasserstoffsäure (1 : 1) zu; das entweichende Gas wird in einen geräumigen, mit der Jodlösung gefüllten Kolben geleitet, geht von dort in einen gleichfalls mit Jodlösung gefüllten Liebig'schen Kaliapparat, um schieslich noch ein mit Jodkaliumlösung gefülltes Absorptionsgefäss, in welchem mitgerissenes Jod zurückgehalten werden soll, zu durchstreichen.

Nachdem die zu zersetzende Substanz in den Kolben gebracht ist und die Vorlagen gefüllt worden sind, treibt man durch Durchleiten von Wasserstoff die Luft aus dem Apparate aus und leitet durch allmähliges Zufliessenlassen der Säure die Zersetzung ein, wobei, falls Schwefel bei derselben auftritt, der Kolben 20—25 Minuten zu kühlen ist. Dann ist die zuerst auftretende Trübung verschwunden, durch Zugeben von Säure und gelindes Erwärmen auf 70—80° wird die Auflösung des überschüssigen Zinks beschleunigt, und schliesslich durch verstärktes Hindurchleiten von Wasserstoff, welches so lange als ungelöstes Zink vorhanden ist, nur ein mässiges zu sein braucht, die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit ausgetrieben.

Tritt kein Schwefel als Zersetzungsproduct auf, so unterbleibt die Kühlung; die Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben, später gelinde erhitzt und so verfahren wie oben angegeben.

Bei einer Prüfung der Methode wurden Resultate erhalten, die so wesentlich von den zu erwartenden abwichen, dass ihr Vortheil vor den bisher bei der Analyse von Schwefelverbindungen befolgten sehr fraglich erscheint.

Die im Folgenden mitgetheilten Resultate sind die besten aus einer ganzen Reihe von (ca. 50) unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuchen, bei deren Ausführung selbstverständlich alle von Hrn. v. Klobukow vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln befolgt wurden.

Unterschwefligsaures Natron[1]).

Hr. v. Klobukow findet in 10 ccm einer Lösung, deren Gehalt durch Oxydation gefunden war, zu 0.0962 g, durch Jodtitration zu 0.0965 g, nach seiner Methode 0.0966 g.

10 ccm einer Lösung, die nach der Oxydationsmethode 0.0964 g Schwefel, nach der jodometrischen 0.0970 g Schwefel ergaben, lieferten nach der Reductionsmethode (wie im Folgenden die neue Methode bezeichnet werden möge) nur 0.0783 g, 0.0813 g, 0.0868 g, also nur 81—91 pCt. der zu erwartenden Schwefelmenge.

Der nicht als Schwefelwasserstoff entweichende Schwefel schied sich aus, zog sich in bekanntem fein vertheiltem Zustande an den Gefässwandungen herauf, ballte sich dann beim nachfolgenden Erwärmen zusammen, und war dann selbst durch stundenlanges Behandeln mit Zink und Chlorwasserstoffsäure nicht zu reduciren. Ausserdem war jedoch stets in dem Kolbeninhalt durch Chlorbaryum Schwefelsäure nachzuweisen.

Eine vollständige Reduction ohne Abscheidung von Schwefel, aber ebenfalls unter Bildung von Schwefelsäure, konnte nur dadurch erreicht werden, dass die Lösung reichlich mit Zink und plötzlich mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.19) zusammengebracht wurde. Nach 10 Minuten war hier die Lösung klar, eine Absorption des entweichenden Gases jedoch in Folge der stürmischen Entwickelung unmöglich.

Bei langsamer, vorgenommener Zersetzung mit stärkerer Säure trat wieder Schwefel und Schwefelsäure auf; es wurden gefunden:

mit Salzsäure V.-G. 1.19, statt 0.098 g 0.0823 g,
» » » 1.12, » » 0.0799 g resp. 0.0796 g[2]).

[1]) Vohl, Ann. Chem. Pharm. 96, 237, wendete bereits die beim Behandeln eines unterschwefligsauren Salzes mit Zink und Salzsäure auftretende Schwefelwasserstoffentwickelung zum Nachweis der unterschwefligen Säure an.

[2]) Hr. v. Klobukow giebt stets ausser diesen noch Procentzahlen an. Es heisst z. B.: 10 ccm einer Lösung enthaltend 0.3739 g »berechnet auf« $Na_2S_2O_3 + 5\,aq$ ergaben: Schwefel in Gramm nach der Oxydationsmethode

Mehrfachschwefelkalium.

Auch hier fielen die Resultate ungünstig aus; neben reichlicher Schwefelabscheidung trat stets geringe Schwefelsäurebildung auf.

Statt 0.0798 g, die in 10 ccm einer Lösung durch Oxydation gefunden wurden, ergab die Reductionsmethode 0.0369 g resp. 0.0408 g Schwefel.

(Durch Chlorwasserstoffsäure allein zersetzt wurden gefunden 0.0154 g; also Gesammtschwefelgehalt zu dem als Schwefelwasserstoff entweichendem = 5.2 : 1.)

Hr. von Klobukow findet nach seiner eigenen Methode in 20 ccm einer Lösung, die nach der Oxydationsmethode 0.1207 g Schwefel ergab, 0.1213 g; beim Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure allein 0.0722 g Schwefel [1]).

Schwefelsaures Natron.

Die Reduction der schwefligen Säure zu Schwefelwasserstoff müsste nach den Angaben des Hrn. von Klobukow glatt verlaufen. Statt dessen trat auch hier wieder Schwefel und Schwefelsäure auf, so dass statt zu erwartender 0.098 g Schwefel durch Jodtitration gefunden, nur 0.024 resp. 0.032 g sich ergaben, während Hr. von Klobukow statt 0.1335 g findet 0.1341 resp. 0.1338 g.

Die weitergehende Reduction der schwefligen Säure durch Zink und Chlorwasserstoffsäure ist bekannt; Fordos und Gelis [2]) führen sie auf einen vorhandenen Ueberschuss von schwefliger Säure zurück.

---

gefunden 0.0962, durch Jodtitration 0.0965, Reductionsmethode 0.0966, oder berechnet in Procenten des Gesammtschwefels der analysirten Verbindung 25.73, 25.81, 25.83 pCt.

Die von ihm angewendeten Substanzen sind chemisch rein, jedoch stets »in etwas feuchtem Zustande«; so enthält z. B. in diesem Falle das angewendete Salz nur 96.13 pCt. an $Na_2S_2O_3 + 5$ aq, d. h. doch: Aus der nach einer der alten Methode (hier wahrscheinlich aus der Jodmethode) erhaltenen Schwefelmenge ist der Gehalt der Lösung an reinem Salze »berechnet«. Dann ist aber die Angabe, wieviel Feuchtigkeit das Salz enthielt, gänzlich überflüssig, und es ist auch natürlich, dass nach einer der alten Methoden stets die theoretischen Werthe für Schwefel gefunden wurden, z. B. bei K_4S_3 58.09 pCt.; $Na_2SO_3 + 7$aq 12.69 pCt.; $Na_2S_2O_3 + 5$aq 25.81 pCt. etc.

[1]) Hieraus wird die Zusammensetzung des Mehrfachschwefelkaliums zu $2(K_2S)S$ (im Original steht wohl fälschlich noch eine Klammer) berechnet, da die gefundenen Werthe »annähernd« dieser Formel entsprächen. Eine derartige Verbindung — ein neues $1^1/_2$fach Schwefelkalium — verlangt jedoch 25.39 pCt. Schwefel als Schwefelwasserstoff entweichend, während 22.79 pCt. gefunden sind; also statt des Atomverhältnisses: Gesammtschwefelgehalt zu dem als Schwefelwasserstoff entweichenden Schwefel = 3 : 2 das 12.07 : 7.2!

[2]) Vergl. Gmelin-Kraut, I. Bd., 2. Abth., S. 187.

Auch das von Kolbe [1]) beschriebene Verhalten von Zink zu concentrirter Schwefelsäure stimmt hiermit überein.

Unterschwefelsaures Kali.

Die Reduction der unterschwefelsauren Salze durch Zink und Chlorwasserstoffsäure zu Schwefelwasserstoff resp. Schwefel ist bereits von R. Otto beschrieben worden [2]).

Bei der Behandlung eines unterschwefelsauren Salzes nach der Reductionsmethode müsste die Hälfte des Schwefels als Schwefelwasserstoff entweichen, die Hälfte als Schwefelsäure zurückbleiben.

Hr. von Klobukow findet jedoch die beiden Theile des Schwefels nicht einander gleich, wohl aber giebt deren Summe ein richtiges Resultat — wie gross die Abweichung ist und bei welchem Theile das Minus eintritt, ist leider nicht angegeben; ebenso wenig sind die in Aussicht gestellten Resultate »der näheren Erforschung dieser Erscheinung« bis jetzt mitgetheilt worden.

Liegt das Minus beim Theile des Schwefels, der als Schwefelwasserstoff bestimmt wird — und die unten mitgetheilten eigenen Resultate lassen diese Annahme zu — so würde sich der Grund dafür am einfachsten in einem Gehalte des untersuchten unterschwefelsauren Salzes an schwefelsaurem Salze finden lassen. Dies kann bei unterschwefelsauren Salzen leicht der Fall sein, wenn beim Eindampfen der Lösungen derselben die Temperatur zu hoch steigt; es entweicht dann schweflige Säure und bildet sich schwefelsaures Salz.

Als gewogene Mengen reinen unterschwefelsauren Kalis (gefunden 26.87 pCt. Schwefel gegen 26.89 pCt. Theorie) nach der Reductionsmethode analysirt wurden, ergaben sich neben einer sehr geringen Schwefelausscheidung folgende Resultate:

		statt 13.45 pCt.	statt 13.45 pCt.
mit HCl 1.12	1)	10.38 pCt. S als H_2S	13.61 pCt. S als H_2SO_4
		10.20 » » » »	
mit HCl 1.19 [3])	2)	12.98 » » » »	13.78 pCt. S als H_2SO_4

Beim Versuch 1 ergab das Filtrat vom schwefelsauren Baryt nach der Oxydation eine zweite Fällung; es war also unzersetztes Salz in der Lösung geblieben. Dann dürfte aber nicht einmal die theoretische

[1]) Journ. für pract. Chemie 119, 174.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 182. S. a. Spring, diese Berichte VII, 1157.

[3]) Längere Zeit gekocht.

Menge Schwefel als Schwefelsäure gefunden worden sein, nichts destoweniger wird mehr gefunden, ein Beweis, dass auch in diesem Falle eine Oxydation von ausgeschiedenem Schwefel resp. schwefliger Säure zu Schwefelsäure eingetreten ist. Diese veranlasst das Plus bei dem als Schwefelsäure vorhandenen Theile des Schwefels, womit sich natürlich das Minus bei dem als Schwefelwasserstoff bestimmten Theile genau decken wird — der Fall des Hrn. v. Klobukow — wenn kein unzersetztes und kein schwefelsaures Salz vorhanden ist.

Beim letzten Versuche (3), wo andauernd gekocht wurde, ergab sich das günstigste Resultat von allen Versuchen; abgesehen von einer höchst geringen Schwefelausscheidung trat nur geringe Oxydation ein; die Differenzen decken sich auch beinahe: 0.47 pCt. — beim Schwefel als Schwefelwasserstoff steht 0.33 pCt. + an Schwefel als Schwefelsäure gegenüber. (Hieraus ergiebt sich 0.14 pCt als Schwefel abgeschieden.)

Auch bei einfacher Zersetzung eines unterschwefelsauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure ergiebt sich, in Folge der leicht eintretenden Oxydation der entweichenden schwefligen Säure, leicht ein geringes Plus an als Schwefelsäure vorhandenem Schwefel. Zersetzt man durch starkes Kochen, so findet man z. B. statt der theoretischen 13.45 pCt. (bei unterschwefelsaurem Kali) 13.62 pCt., erwärmt man dagegen nur auf 70—80°, so tritt lebhaftere Oxydation ein, man findet dann nach beendigter Zersetzung z. B. 14.17 pCt.

Das tetrathionsaure Natron wurde nicht analysirt. Auch hier giebt jedoch Hr. v. Klobukow, ohne den Grund zu nennen, nur die Summe der einzelnen Schwefelmengen an. In 20 ccm einer Lösung, enthaltend 0.2389 g, berechnet auf $Na_2S_4O_6$, werden gefunden: nach der Oxydationsmethode 0.1177 g = 46.75 pCt. Schwefel, als Summe beider Theile des Schwefels 0.1122 = 46.69 pCt. Schwefel.

Die angewendete chemisch reine Substanz war über Schwefelsäure getrocknet und enthielt 98 59 pCt. (!) an reinem Salze.

Die angeführten Zahlen sind hier nicht ganz verständlich: $Na_2S_4O_6$ verlangt theoretisch 47.41 pCt. Schwefel, nach beiden Methoden wären also recht schlechte Resultate erhalten worden. — Das in der Anmerkung auf S. 1122 Gesagte wäre also in diesem Falle nicht zutreffend, denn der Gehalt der Lösung an reinem Salze kann nicht hier aus dem nach der Oxydationsmethode ermittelten Werthe berechnet sein, da dann in 20 ccm 0.2354 g an reinem Salze vorhanden sein müssten.

Es scheint sich jedoch in die Angaben ein Irrthum eingeschlichen zu haben: die 0.2386 g sind nicht »berechnet« auf $Na_2S_4O_6$, sondern sind wasserhaltiges Salz. Diese würden nämlich 0.2354 g an reinem Salze entsprechen und dann würden sich auch nicht 46.75 pCt.

Schwefel, sondern 47.41 pCt. Schwefel ergeben, die Genauigkeit der Resultate mit den übrigen also in Einklang stehen[1]).

Die bei der Prüfung der Methode gewonnenen Zahlen sprechen nicht zu deren Gunsten. Die v. Klobukow'schen Zahlen beweisen, dass sie durchzuführen sein muss; dies ist aber jedenfalls nur unter Innehaltung von Bedingungen möglich, die für jede Substanz besonders zu ermitteln sind und deren Befolgung ein stetes Beobachten des Zersetzungsvorganges erfordert.

Das Verhalten des sich schwer zersetzenden unterschwefelsauren Salzes giebt für diese die nöthigen Anhaltspunkte: die Zersetzung der Substanz muss möglichst langsam vor sich gehen; es kann dies durch Verdünnung ihrer Lösung erreicht werden — wie stark dieselbe sein muss, giebt Hr. v. Klobukow leider nirgends an, sondern spricht stets nur von »passender« Verdünnung. Andererseits muss aber auch die Wasserstoffentwicklung eine lebhafte sein, und hierdurch wird jedenfalls der Verdünnung eine bestimmte Grenze gesetzt werden.

Die Genauigkeit der Methode wird ferner durch das stete Auftreten von Schwefelsäure beeinträchtigt, eine Folge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch die entweichenden heissen Dämpfe. Um diesem Uebel vorzubeugen, wählt man ja gerade bei den bekannten Methoden der Schwefelwasserstoffbestimmung durch Zersetzung mit Säuren möglichst kleine Zersetzungskolben, um das Gas durch starkes Kochen schnell und vollständig in die mit der Jodflüssigkeit gefüllte Vorlage übertreiben zu können. Auch das Durchleiten von Wasserstoff beugt nicht diesem Uebelstand vor; derselbe enthält stets, wenn er aus den gewöhnlichen Apparaten entwickelt wird, geringe Mengen

---

[1]) In einer dieser Arbeit unmittelbar sich anschliessenden theilt Herr v. Klobukow »eine »neue« und sozusagen »elegante«« Methode zur Darstellung des tetrathionsauren Natrons mit. Neu ist dieselbe nicht, da nach Rose-Finkener, Handb. der analyt. Chemie, 6. Aufl., II, S. 629, sich das tetrathionsaure Natron wie folgt darstellen lässt: Man schüttelt in einer Flasche 100 g sehr fein zerriebenes $Na_2S_2O_3$ mit 50 g Jod und 100 ccm absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, bis die Jodfärbung verschwunden ist, setzt einige Stücke Jod hinzu, bis die Färbung bleibt, und dann noch 200 ccm Alkohol. Das abgeschiedene Salz wird mit Alkoholäther gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser und Ammoniak durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, an der Luft getrocknet und in wenigem Wasser, ohne zu erwärmen, unter Umrühren schnell gelöst und filtrirt. Die Lösung färbt man durch etwas in Alkohol gelöstes Jod, fällt das Salz durch Alkohol und Aether und wäscht es mit etwas Aether nach.

Beim Vergleichen dieser ausgezeichnet ausführlichen Vorschrift mit der von Hrn. v. Klobukow gegebenen, wird man die ältere auch »eleganter« nennen können, da sie jede Anwendung von Wasser überhaupt vermeidet.

Luft, da die entwickelnde Säure stets mit derselben in Berührung ist. Nur durch Anwendung eines geeigneten Apparates, z. B. des von Finkener construirten, liesse sich diese Fehlerquelle vermeiden.

Auch der zur Aufnahme der Jodlösung dienende Kolben, der geräumig sein muss, weil die Jodlösung stark zu verdünnen ist, um störende Nebenreactionen, besonders das Zusammenballen des ausgeschiedenen Schwefels zu vermeiden, erfüllt den Zweck der Absorption nicht gut. Die hohe Flüssigkeitssäule übt einen starken Druck aus, der dem gleichmässigen Gange der Zersetzung nicht förderlich ist, aber trotz dessen wird der Schwefelwasserstoff nur in geringem Maasse absorbirt; er sammelt sich in dem über dem Flüssigkeitsniveau befindlichen Raume an, muss durch Schütteln des Kolbens mit der Jodlösung in Berührung gebracht werden, und gelangt in so grosser Menge in das zweite Absorptionsgefäss, dass, bei richtiger Verdünnung der Jodlösung, ein Liebig'scher Kaliapparat dazu nicht ausreicht [1]).

Aber selbst wenn diese Unbequemlichkeiten des Apparates zu beseitigen wären, so bleibt immer noch ein Umstand, der gegen die Methode spricht: Das anzuwendende Zink muss chemisch rein, vor allen Dingen schwefel- und arsenfrei sein. Enthält es jedoch Kohle, und dies ist ja meistens der Fall, so findet durch die entweichenden Kohlenwasserstoffverbindungen eine Einwirkung auf die Jodlösung statt, welche die Resultate zu hoch ausfallen lässt. In der That findet auch Hr. v. Klobukow nach seiner Methode stets zu hohe Werthe. (Vergl. Seite 1867 und 1868 seiner Arbeit.)

Diese Einwirkung der Kohlenwasserstoffe bei der Schwefelwasserstoffbestimmung nach diesem Principe ist von Hibsch [2]) gelegentlich der Prüfung einer von Koppmeyer [3]) vorgeschlagenen Methode der Schwefelbestimmung im Roheisen nachgewiesen. Die von Hrn. von Klobukow vorgeschlagene Methode deckt sich vollständig in ihrer Ausführung mit der Koppmeyer'schen, nur dass bei letzterer ein geeigneterer Absorptionsapparat in Anwendung kommt.

Den geringen Einfluss auch dieser Vereinigung zugegeben und die bequeme Durchführbarkeit der Methode angenommen, bleibt immer noch die Frage, die man sich bei der Ausarbeitung und Prüfung neuer analytischer Methoden zuerst vorlegen soll, offen: Was wird bei ihrer Anwendung, den bisher gebrauchten gegenüber, gewonnen?

Der Autor giebt ihr deswegen den Vorzug, »weil die gebräuchliche Oxydationsmethode Schwierigkeiten biete, die Jeder zur Genüge kenne, und weil die bekannte Eigenschaft des schwefelsauren Baryts,

---

[1]) Deswegen wurde bei der Ausführung der Versuche eine grosse Peligot'sche Röhre statt seiner angewendet.

[2]) Dingl. polyt. Journ. 225, 611. Zeitschr. f. analyt. Chemie 18, 625.

[3]) Dingl. polyt. Journ. 210, 184.

gewisse fremde Salze zurückzuhalten, besondere Geschicklichkeit des Arbeitenden und geraume Zeit erfordere«.

Aber nach der neuen Methode ist bei allen polythionsauren Salzen diese Bestimmung nicht zu umgehen, und man wird es deswegen vorziehen, doch zu oxydiren und dadurch den Schwefelgehalt in einer Bestimmung zu ermitteln, bei schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen wird man sich der Jodtitration bedienen, so dass schliesslich ihre Anwendung nur für die Analyse der Polysulfide übrig bliebe!

Sie bietet aber auch hier nicht den Vorzug, den titrimetrische Methoden haben sollen, nämlich schnell und sicher zum Ziele zu führen. Wenigstens kann man dieses nicht von den v. Klobukowschen Vorschlägen, »den Rückstand im Kolben mikroskopisch auf Schwefel zu untersuchen« und eventuell »sich durch Prüfung mit Bleipapier an der Verbindungsstelle des Entwicklungskolbens mit der Vorlage von dem Ende der Reaction zu überzeugen«, behaupten!

Die Oxydation der Polysulfide bietet gerade, »wie Jeder zur Genüge kennen muss«, keine Schwierigkeiten, wenn man deren Lösung in starkes Chlorwasser eingiesst und durch nicht zu starkes Erwärmen auf dem Wasserbade das Zusammenschmelzen des Schwefels verhindert. Dasselbe gilt auch von der Oxydation anderer Schwefelverbindungen und von der Anwendung anderer Oxydationsmittel[1]).

Was schliesslich die erwähnten Verunreinigungen des schwefelsauren Baryts betrifft, so lassen sich dieselben bei Innehaltung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln leicht vermeiden[1]), ohne die Geschicklichkeit zu erfordern, die bei der Handhabung eines complicirten Apparates, wie der des Hrn. v. Klobukow ist, nöthig ist.

Bei der Ausführung der Bestimmungen hat mich Hr. cand. phil. A. Russmann in dankenswerther Weise unterstützt.

Berlin, April 1886. II. Chem. Institut der Universität.

---

[1]) Vergl. Rose-Finkener, 6. Aufl., II, S. 453—458.

239. Heinrich Kiliani: Ueber die Constitution der Dextrosecarbonsäure.

(Eingegangen am 29. April.)

Am Schlusse meiner Abhandlung[1]) »über die Einwirkung von Blausäure auf Dextrose« erwähnte ich die Thatsache, das die Dextrosecarbonsäure durch kochende, concentrirte Jodwasserstoffsäure leicht zu einem Heptolacton reducirt wird, durch dessen Vergleichung mit dem auf synthetischem Wege darzustellenden, normalen Heptolacton ich damals sicheren Aufschluss darüber zu erhalten hoffte, ob die Dextrosecarbonsäure eine normale Kohlenstoffkette enthält oder nicht. Es zeigte sich jedoch bald, dass jenes Lacton nicht unverändert destillirbar ist, sich also zu einer Identitätsbestimmung sehr schlecht eignet. Andererseits gewann ich bei wiederholter Durchführung der erwähnten Reduction trotz vollständigen Verschwindens des Ausgangsmaterials immer nur ungefähr die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge des Lactons. Neben letzterem musste also noch ein zweites Reductionsproduct in erheblicher Menge entstanden sein. Die genauere Untersuchung führte auch alsbald zu dem Resultate, dass unter den nachher anzuführenden Bedingungen etwa die Hälfte der angewendeten Dextrosecarbonsäure direct zu der entsprechenden Heptylsäure reducirt wird, ein Verhalten, welches nach den früher bei den Saccharinen und der Gluconsäure gemachten Erfahrungen durchaus nicht vorherzusehen, für die Beantwortung der Constitutionsfrage aber insofern von grosser Bedeutung war, als die Identificirung der gewonnenen Heptylsäure nicht die geringste Schwierigkeit bot. Die Reductionsversuche selbst wurden in folgender Weise durchgeführt:

32 g des reinen Lactons der Dextrosecarbonsäure wurden mit 260 g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 15 g rothem Phosphor 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und hierauf der Kolbeninhalt einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei ging einerseits ein farbloses, auf der Oberfläche schwimmendes, andererseits ein schnell roth werdendes, jodhaltiges, in Wasser untersinkendes Oel über. Das Destillat wurde durch kohlensaures Kalium neutralisirt und mit Aether geschüttelt.

A. Aetherauszug. Das in den Aether übergegangene, intensiven Lactongeruch besitzende Oel digerirte ich behufs Entfernung des Jods 12 Stunden mit Zink und Salzsäure, isolirte dasselbe dann abermals mittelst Aether, schüttelte es mit einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat, um jede Spur etwa beigemengter Säure zu entfernen,

[1]) Diese Berichte XIX, 767.

und trocknete schliesslich durch ausgeglühte Potasche. Bei der darauf folgenden Destillation konnte ich jedoch keinen constanten Siedepunkt beobachten; die Flüssigkeit begann unter 717 mm Druck gegen 216° zu sieden, dann stieg der Quecksilberfaden bis zum Ende der Destillation ganz allmählich auf 230°. Der Grund für diese Erscheinung ist in einer partiellen Zersetzung zu suchen, denn das Destillat reagirt wieder stark sauer. Zwei Analysen desselben, welche mit Material von zwei verschiedenen, aber in analoger Weise angestellten Reductionsversuchen ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

I. 0.2407 g Oel lieferten 0.5517 g Kohlensäure und 0.2042 g Wasser.

II. 0.1815 g Oel lieferten 0.4443 g Kohlensäure und 0.1574 g Wasser.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65.62	62.52	66.72 pCt.
H	9.37	9.43	9.64 »

Trotz dieser beträchtlichen Differenzen in den analytischen Resultaten besteht das fragliche Oel in der Hauptsache doch aus einem Heptolacton, welches durch Kochen mit Barytwasser leicht in das Barytsalz einer Oxyheptylsäure verwandelt wird. Dieses Salz ist in Wasser und in 90procentigem Alkohol leicht löslich; bei sehr langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure kann man dasselbe in Form von farblosen, harten Krystallwarzen erhalten.

0.2692 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergaben 0.1234 g kohlensaures Baryum.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	32.08	31.87 pCt.

B. Wässrige Lösung. Diese wurde durch Eindampfen concentrirt, mit Salzsäure angesäuert, die hierdurch ausgeschiedene, ölige Säure mittelst Wasserdampf abdestillirt und das Destillat durch Barythydrat neutralisirt. Das betreffende Barytsalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösung leicht in grossen, irisirenden Blättern und ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

0.2384 g lufttrockenes Salz lieferten 0.1191 g kohlensaures Baryum.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba	34.68	34.73 pCt.

3.1454 g einer bei 13° gesättigten Lösung (bereitet durch 6stündige Digestion überschüssigen Salzes mit Wasser) lieferten 0.0258 g kohlensaures Baryum, entsprechend 0.0517 g Barytsalz. Folglich ent-

hielten 100 Theile Lösung 1.64 Theile Salz; Lieben und Janecek[1]) fanden in 100 Theilen der bei 10° gesättigten Lösung des normalheptylsauren Baryums 1.67 Theile Salz.

Die aus dem Barytsalze durch Salzsäure frei gemachte und durch Phosphorpentoxyd entwässerte ölige Säure destillirte bei 221.7° (corr.) vollständig über und verwandelte sich in einer Kältemischung leicht in eine blättrige Krystallmasse, verhielt sich also auch in diesen Beziehungen ganz wie die normale Heptylsäure.

Endlich analysirte ich noch das Kalksalz, welches in feinen, zu Krusten oder Warzen vereinigten Nädelchen krystallisirt.

0.2594 g lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0.0139 g Wasser und hinterliessen beim Glühen 0.0466 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$		Gefunden
H_2O	5.69	5.36 pCt.
CaO	17.72	17.96 »

Durch die eben mitgetheilten Thatsachen ist die Dextrosecarbonsäure unzweifelhaft als normale Hexaoxyheptylsäure charakterisirt, und damit glaube ich, meiner früheren Erörterung gemäss, bestimmt bewiesen zu haben, dass die Dextrose nicht als Ketonalkohol betrachtet werden darf.

Weitere Versuche, die demnächst begonnen werden sollen, werden nun noch zu entscheiden haben, ob diesem Zucker die Baeyer-Fittig'sche Aldehydformel oder eine der Ansicht von Tollens entsprechende Formel zuzuerkennen ist.

Das Heptolaceton, welches ich bei der Reduction der Dextrosecarbonsäure erhielt, wird zwar jedenfalls das normale sein, doch *möchte ich es vorläufig noch dahingestellt sein lassen, ob die von mir* beobachtete Veränderung desselben während der Destillation wirklich eine charakteristische Eigenschaft der reinen Verbindung ist. Die bereits begonnene Untersuchung des synthetisch gewonnenen Lactons wird darüber wohl sicheren Aufschluss geben.

München, den 27. April 1886.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 145.

240. A. G. Ekstrand: Untersuchungen über Naphtoësäuren.

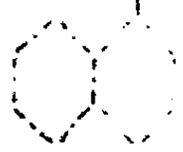
[Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. April.)

Früher[1]) habe ich über zwei Mononitro-*α*-naphtoësäuren berichtet, von denen die eine ihren Schmelzpunkt bei 215° hat, und die laut einer späteren Mittheilung[2]) ihre beiden Substituenten in zwei benachbarten *α*-Stellungen haben muss. Es kommt ihr deshalb die Formel



zu. Bei der Reduction dieser Säure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung entsteht eine Amidosäure, die sehr leicht in ihr inneres Anhydrid übergeht, was also für dies Anhydrid die

Constitution 

begründet.

Wie man sieht, ist dieser Vorgang ganz analog der Bildung von Carbostyril aus *o*-Amidozimmtsäure. Um diese Aehnlichkeit auch in der Sprache hervortreten zu lassen, schlage ich für den Körper den Namen Naphtostyril vor statt des früher angewandten Amidonaphtoïd. Das Naphtostyril enthält somit drei geschlossene Ringe, von denen der eine fünfgliedrig ist; seine Derivate können natürlich, so weit es angeht, aus den entsprechenden Derivaten der Nitronaphtoësäure dargestellt werden. Die Nitrosäure selbst erleidet jedoch bei Einwirkung kräftiger Reagentien, z. B. starker Salpetersäure, leicht eine Zersetzung, indem die Carboxylgruppe abgespalten wird und eine Nitrogruppe statt deren hineintritt, wie ich auch früher (l. c.) hervorgehoben habe.

In der Hoffnung, höher nitrirte *α*-Naphtoësäuren zu bekommen, trug ich die Mononitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 215° portionenweise in eine abgekühlte Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure unter Umschütteln ein. Es löste sich hierbei Alles auch ohne Erwärmen auf, und nach einigen Stunden hatten sich grosse Krystalle abgesetzt, die von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie waren unlöslich in Ammoniak und wurden in kochendem Eisessig gelöst, woraus beim Erkalten grosse, gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 212—213° anschossen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_3$
N	16.15	15.96 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 73.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2881.

Dieser Analyse zufolge und wegen seiner völligen Indifferenz gegen Alkalien war der Körper ein Trinitronaphtalin und zwar das sogen. β-Trinitronaphtalin, dessen Schmelzpunkt nach Beilstein und Kuhlberg[1]) bei 213°, nach Aguiar[2]) bei 218° liegt. Die Angabe der Ersteren wird also durch meinen Versuch bestätigt.

Obwohl sich bei dem eben genannten Versuche als Hauptproduct ein höher nitrirtes Naphtalin ergab, habe ich doch ausserdem in sehr kleiner Menge eine Trinitro-α-naphtoësäure isoliren können.

Trinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 283°.

Die salpeterschwefelsaure Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Trinitronaphtalin wurde mit viel Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen und nachher mit Ammoniak digerirt, worin sich ein Theil mit braunrother Farbe löste. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der entstandene harzige Niederschlag in warmem Alkohol gelöst; aus der gesättigten Lösung krystallisirten bald beim Erkalten grosse, breite, meistens keilförmig zugespitzte Nadeln von brauner Farbe, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 283° schmolzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$
C	—	42.92	42.99 pCt.
H	—	2.28	1.63 »
N	13.88	—	13.68 »

Die Ausbeute an dieser Säure war bei dem von mir angewandten Verfahren sehr gering. Die Säure hatte einen intensiv bitteren Geschmack, so dass schon die leiseste Spur davon einen lange andauernden Ekel hervorrief.

Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 215° und rauchende Chlorwasserstoffsäure.

Die Nitrosäure wurde mit einem Ueberschuss an rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre gegen zwei Stunden auf 140—150° erhitzt. Das Rohr war dann im oberen Theile mit langen, feinen Nadeln erfüllt, während die Chlorwasserstoffsäure eine braungelbe Farbe angenommen hatte. Beim Oeffnen des Rohres war ein ziemlicher Druck bemerkbar; der Inhalt, der deutlich nach Naphtalin roch, wurde mit viel Wasser versetzt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen und nachher mit Ammoniak digerirt. Die vorher erwähnten Krystallnadeln blieben dabei unverändert zurück und wurden

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 96.
[2]) Diese Berichte V, 375.

zu weiterer Reinigung mit heissem Alkohol, worin sie schwer löslich waren, gewaschen und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Daraus wurde die Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 264—265° erhalten.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_4Cl_2NH.CO$
C	—	—	55.46	55.46 pCt.
H	—	—	2.63	2.10 »
Cl	31.41	—	—	29.83 »
N	—	6.09	—	5.88 »

Die zu den Analysen 1 und 2 benutzte Substanz stammte aus einer Bereitung, die zur Analyse 3 aus einer anderen.

Die Ausbeute an diesem Dichlornaphtostyril war sehr gut, und es muss entschieden als das Hauptproduct der Reaction angesehen werden. Es ist dies eine sehr eigenthümliche und bis jetzt wahrscheinlich selten beobachtete Wirkungsweise der Chlorwasserstoffsäure, die dem schon längst bekannten Verhalten des Chlor- und Bromwasserstoffs gegenüber dem Chinon an die Seite zu stellen ist. Chlor- und Bromwasserstoffsäure geben nämlich mit dem Chinon chlor- und bromsubstituirtes Hydrochinon, wie nach einander Wöhler[1]), Wichelhaus[2]), Levy und Schultz[3]) und Sarauw[4]) gezeigt haben. Dieser Vorgang kann aus mehreren Gründen nicht als eine einfache Addition von Chlor- oder Bromwasserstoff aufgefasst werden, sondern muss vielmehr in zwei Phasen gedacht werden.

die erste reducirend: $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$,
die zweite chlorirend: $C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl.(OH)_2 + HCl$.

Dass Chlor- und Bromwasserstoff unter Umständen nur reducirend einwirken, haben Levy und Schultz und Sarauw (l. c.) beim Einwirkenlassen von Chlor- oder Bromwasserstoff auf Tetrachlorchinon gefunden, indem sie dabei Tetrachlorhydrochinon bekamen. Das Brom wurde dabei in Freiheit gesetzt, aber es muss dahingestellt bleiben, ob auch das Chlor frei wurde, wenigstens wurde es nicht bei dem Versuche deutlich constatirt. Man kann sich in analoger Weise vorstellen, dass auch bei der Nitro-α-naphtoësäure die Reaction in zwei Stufen verläuft:

$C_{10}H_6NO_2COOH + 6HCl = C_{10}H_6NH.CO + 3H_2O + 3Cl_2$;
$C_{10}H_6NH.CO + 3Cl_2 = C_{10}H_4Cl_2NH.CO + Cl_2 + 2HCl$.

Wenn nun das Dichlornaphtostyril das einzige Reactionsproduct gewesen wäre, hätte man natürlich beim Oeffnen des Rohres freies Chlor finden müssen; dem war aber nicht so, denn der Rohrinhalt

[1]) Ann. Chem. Pharm. 51, 155.
[2]) Diese Berichte XII, 1500.
[3]) Diese Berichte XIII, 1427.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 209, 99.

gab weder durch seinen Geruch noch durch seine Wirkung auf Jodkaliumstärkepapier die Gegenwart von freiem Chlor an. Das bei der Reaction wahrscheinlich freigewordene Chlor muss daher in irgend einer Weise wieder gebunden worden sein; und ich erwartete zunächst in dem ammoniakalischen Auszuge des Reactionsproductes eine gechlorte Nitronaphtoësäure zu finden gemäss der Gleichung:

$$2C_{10}H_6NO_2COOH + 3HCl = C_{10}H_4Cl_2NH.CO + C_{10}H_5Cl.NO_2COOH + 3H_2O.$$

Es zeigte sich aber bald, dass die Hauptmasse des durch Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Niederschlages aus unveränderter Nitro-*α*-naphtoësäure bestand, indem sie schon nach einmaligem Lösen in Alkohol als harte obwohl braunroth gefärbte Prismen vom Schmelzpunkte 213°—214° krystallisirte. Die obige Gleichung war also bei der Reaction nicht in merkbarer Weise zur Geltung gekommen, und man muss wohl daher annehmen, dass neben der Hauptreaction in Folge des Ueberschusses an Chlor tiefere Zersetzungen im Moleküle eingetreten sind, was auch den auffallenden Naphtalingeruch des Rohrinhaltes erklären kann.

Für das theoretische Verständniss des Vorganges wäre es allerdings am einfachsten, wenn ein Trichlornaphtostyril gebildet wäre:

$$C_{10}H_6NO_2COOH + 3HCl = C_{10}H_3Cl_3NH.CO + 3H_2O,$$

aber die Analysen haben bei mehreren Versuchen immer ein Dichlornaphtostyril als Hauptproduct ergeben.

Bei längerem Kochen mit Natronlauge wurde dasselbe gelöst und ging dann wahrscheinlich in die entsprechende Amidosäure über.

Das Naphtostyril wurde mit Wasser übergossen und darin Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet, wonach auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Chlorgeruches erhitzt wurde; das Product wurde nun mit wenig Alkohol ausgekocht und der Rückstand in Alkohol gelöst, woraus gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 262° krystallisirten.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Cl_2NH.CO$
Cl	28.73	29.83 pCt.

Es war daher unzweifelhaft dasselbe Dichlornaphtostyril, das bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Nitro-*α*-naphtoësäure entstanden war; doch war es sehr schwer, durch directes Einwirken von Chlorgas ein reines Product zu bekommen, wie aus der Chlorbestimmung hervorgeht, während Salzsäure und Nitrosäure mit einem Schlage ein reines Dichlorderivat geben.

Die Neigung des Chlorwasserstoffs, in Reaction mit der Nitro-*α*-naphtoësäure zu treten, ist sehr ausgeprägt und giebt sich auch kund bei den Versuchen, die Nitrosäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure zu reduciren, indem ich dabei gechlorte Naphtostyrile erhalten habe.

Schliesslich habe ich auch die Nitrosäure in Alkohol gelöst und nach Zusatz von Zinn und rauchender Chlorwasserstoffsäure die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt; schon während des Kochens und noch mehr nach dem Erkalten schieden sich kleine, gelbe Nadeln aus, die in Ammoniak unlöslich waren und nach Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 251° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Cl.NHCO$
Cl	17.98	17.44 pCt.

Dieses Product war jedoch nicht rein, weil der Schmelzpunkt nach erneutem Umkrystallisiren nicht hinreichend scharf ausfiel (255° bis 264°). Es war vielleicht ein Gemisch mehrerer Monochlorverbindungen; die Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten Mono- und Dichlor- und Bromderivate sind nämlich einander ziemlich gleich. Immerhin beweisen die Versuche zur Genüge, dass der Chlorwasserstoff auch ohne Druck und sogar in alkoholischer Lösung gleichzeitig reducirend und chlorirend auf die Nitro-α-naphtoësäure einwirkt. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit rauchender Chlorwasserstoffsäure allein ohne Zinn war keine Einwirkung zu sehen, wenigstens trat dieselbe sehr langsam ein, was mich zu der Annahme geführt hat, dass das Zinn die Reaction einleitet und fördert, und dies im Sinne der Gleichung

$$C_{10}H_5NO_2COOH + HCl + 2H_2 = C_{10}H_5Cl.NH.CO + 3H_2O.$$

Ob auch der Bromwasserstoff gegen die hier in Rede stehende Nitro-α-naphtoësäure ein ähnliches Verhalten zeigt, ist noch nicht untersucht worden.

Wahrscheinlich giebt es auch andere Nitroverbindungen, die einer gleichen Einwirkung des Chlorwasserstoffs unterworfen sind, ja es steht wohl zu erwarten, dass die Constitution hier eine Rolle spielt, und es wäre gewiss der Mühe werth, den oben geschilderten Vorgang auch auf andere Nitrokörper auszudehnen.

Monobrommononitro-α-naphtoësäure vom Schmp. 260°.

Die α-Naphtoësäure wurde in Eisessig gelöst und zur heissen Lösung Brom im Ueberschuss gesetzt, wonach die Erhitzung einige Zeit fortgesetzt wurde. Beim Erkalten erstarrte die Lösung krystallinisch, und die ausgepresste Krystallmasse wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Monobrom-α-naphtoësäure in weissen Nädelchen anschoss, die bei 246° schmolzen; der Schmelzpunkt dieser Säure ist von Haussmann[1]) zu 242° angegeben.

Diese Bromnaphtoësäure wurde mit rauchender Salpetersäure übergossen, wobei eine sehr heftige Einwirkung stattfand. Das erhaltene

[1]) Diese Berichte IX, 1518.

Product wurde auf das Saugfilter genommen und mit Ammoniak, worin es zum grössten Theil löslich war, erwärmt. Das Ammoniumsalz war ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirte in glänzenden Blättern. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Niederschlag erst mit wenig warmem Alkohol gewaschen und nachher in mehr Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirten kleine, gelbliche Prismen, die nach mehrmaligem Auswaschen mit heissem Alkohol bei 260° schmolzen.

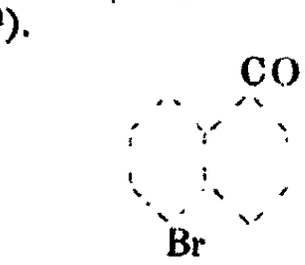
	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_5BrNO_2COOH$
Br	27.03	27.08 pCt.

Monobromnaphtostyril.

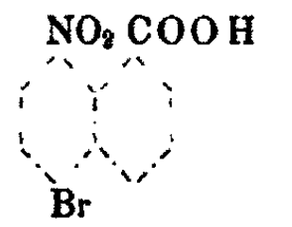
Durch Reduction der obigen Bromnitrosäure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung und Ausfällung mit Essigsäure wurde eine Amidosäure erhalten, die durch Kochen mit Alkohol in ihr inneres Anhydrid überging. Das Monobromnaphtostyril krystallisirte aus Alkohol in braunfarbigen Nadeln vom Schmp. 257°.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_5BrNH.CO$
N	5.82	5.64 pCt.

Nimmt man für die Brom-α-naphtoësäure dieselbe Constitution an wie für die unter ganz denselben Verhältnissen erhaltene Chlor-α-naphtoësäure, was wohl gerechtfertigt ist, so müssen die hier genannten Verbindungen durch folgende Constitutionsformeln repräsentirt werden [1]).



Monobrom-α-naphtoësäure
vom Schmp. 246°



Bromnitro-α-naphtoësäure
vom Schmp. 260°



Bromnaphtostyril
vom Schmp. 257°.

Dibromnaphtostyril

wurde erhalten, indem ein grosser Ueberschuss an Brom auf in Wasser suspendirtes Naphtostyril lange und unter Erwärmen auf dem

[1]) Diese Berichte XVIII, 2887.

Wasserbade einwirkte. Nachdem zuletzt das freie Brom mit Schwefeldioxyd entfernt war, wurde das Product mit kochendem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand in mehr Alkohol gelöst, woraus die Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmp. 268—270° krystallisirte.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Br_2NH.CO$
Br	50.19	48.93 pCt.

Die Verbindung war ziemlich löslich in heissem Eisessig.

Acetonaphtostyril.

Die Amido-α-naphtoësäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Lösung bald erfolgte. Nach dem Erkalten krystallisirten feine Nadeln aus, die von der Mutterlauge getrennt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schoss daraus in langen, weissen, haarfeinen Nadeln an, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 125° schmolzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_6N.C_2H_3O.CO$
C	—	74.39	73.93 pCt.
H	—	5.14	4.26 »
N	7.27	—	6.66 »

Die Verbindung scheint trotz des constanten Schmelzpunktes etwas unverändertes Naphtostyril enthalten zu haben.

Dibromacetonaphtostyril.

Das vorstehende Dibromnaphtostyril wurde mehr als 5 Stunden mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten kleine, gelbe Nadeln, die durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 185°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Br_2N.C_2H_3O.CO$
N	4.02	3.79 pCt.

Das Naphtostyril ähnelt, wie schon bemerkt, in seiner Bildungsweise dem Carbostyril oder dem Oxindol, und es lässt sich vielleicht daraus eine Base darstellen, ähnlich dem Chinolin oder dem Indol. Doch besteht insofern ein Unterschied zwischen dem Naphtostyril und den genannten Lactamverbindungen, als in jenem durch die Gegenwart des Naphtalinrestes das Molekül weniger reactionsfähig und so zu sagen starrer wird. Weitere Versuche werden wahrscheinlich zeigen, wie weit sich die gedachte Aehnlichkeit wirklich erstreckt.

Oxy-α-naphtoësäure.

Die aus der Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 215° erhaltene Amidosäure wurde diazotirt, was in zweierlei Weise geschehen kann. Entweder wurde die Amidosäure mit einem Molekül Salpetersäure und Wasser zu einem Brei verrührt und salpetrige Säure unter Abkühlung mit Schnee eingeleitet; die Masse wurde hierdurch dünnflüssiger, ohne sich auch bei lange fortgesetztem Einleiten der salpetrigen Säure zu lösen; nach Filtriren und Waschen mit kaltem Wasser wurde der Rückstand durch gelindes Erwärmen mit viel Wasser gelöst und die Lösung nöthigenfalls filtrirt; das bräunliche Filtrat wurde jetzt auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich unter Entwickelung von Stickstoff eine Masse farbloser, verfilzter Nädelchen ausschied. Oder, und diese Methode giebt eine grössere Ausbeute und ein reineres Product, die Amidosäure wurde in der nöthigen Menge schwacher Kalilauge gelöst und etwas mehr als 1 Molekül Kaliumnitrit der Lösung hinzugefügt; diese Lösung wurde langsam und unter stetem Rühren in sehr verdünnte mit Eis oder Schnee gekühlte Schwefelsäure eingegossen; man erhält so eine klare Lösung, die beim Kochen dieselbe Verbindung wie vorher abscheidet. Diese ist jedoch zum grössten Theile unlöslich in Ammoniak und also keine Säure, sondern das dem Naphtostyril entsprechende Lacton. Dieses wurde nun mit schwacher Kalilauge längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es allmählich in Lösung ging. Durch Chlorwasserstoffsäure wurde daraus die Oxynaphtoësäure gefällt; der Niederschlag wurde in Aether gelöst und blieb beim Verdunsten des Aethers als warzenförmige Aggregate feiner Nädelchen zurück, die besonders nach dem Trocknen eine grünlich gelbe Farbe hatten und bei 169° schmolzen.

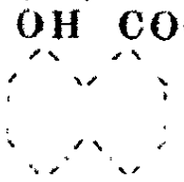
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6OH.COOH$
C	70.17	70.21 pCt.
H	4.61	4.25 »

Die Säure war fast zerfliesslich in Alkohol und Aether und löste sich auch leicht in Wasser. Wegen der leichten Anhydridbildung beim Entstehen des Lactons war es zu erwarten, dass auch die Säure Wasser leicht abspalten würde; das scheint aber nicht der Fall zu sein, denn aus der alkoholischen Lösung, die zumal stark gekocht war, wurde die Säure unverändert mit dem Schmelzpunkt 169° erhalten. Beim Schmelzen scheint indessen eine Anhydridbildung, wenigstens theilweise, einzutreten, indem die nach dem Schmelzen wieder erstarrte Säure einen niedrigeren Schmelzpunkt, gegen 130°, besass.

Das Calciumsalz der Säure ist sehr leicht löslich in Wasser.

Mit Eisenchlorid giebt die Lösung des Calciumsalzes einen violetten Niederschlag.

Die Constitution dieser Oxynaphtoësäure ist durch die Formel



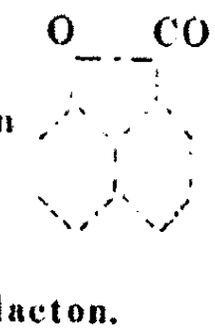
auszudrücken.

Naphtolacton.

Das auf die oben erwähnte Weise erhaltene Lacton wurde in schwachem Weingeist gelöst und krystallisirte daraus in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 108°. Es war etwas weniger löslich in Alkohol und Aether als die Oxysäure und krystallisirte aus einer concentrirten Lösung in Alkohol als zolllange, harte Nadeln, aus Aether in dicken Tafeln, löste sich auch leicht in Schwefelkohlenstoff und sublimirte beim Erhitzen in farblosen Nadeln gleichfalls vom Schmelzpunkt 108°.

Die Verbindung war unlöslich in Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{10}H_6O.CO$
C	77.76	77.82	77.64 pCt.
H	4.21	3.95	3.53 »

Dem Lacton kommt die Constitution  zu.

Monobromnaphtolacton.

Das Naphtolacton wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und etwas Jod nebst Brom im Ueberschuss zugesetzt; die Lösung wurde nachher gelinde erwärmt, wobei sich Bromwasserstoff reichlich entwickelte. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wurde das Product mit Alkohol ausgekocht, weil es darin sehr schwerlöslich war, und der Rückstand in heissem Eisessig gelöst; beim Erkalten füllte sich die Lösung mit kleinen, weissen Nadeln, die nach erneutem Umkrystallisiren bei 192° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5BrO.CO$
Br	32.67	32.13 pCt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im April 1886.

241. P. Latschinoff: Ueber die Choleïnsäure.

(Eingegangen am 29. April.)

Diese Säure[1]) löst sich sehr schwer in Wasser, etwas leichter in Aether und ziemlich leicht in Alkohol auf.

1 Theil Choleïnsäure, bei 20°, braucht zur Lösung:

22000 Theile Wasser
750 Theile Aether absol.
25 Theile Alkohol (75 pCt.)
14.1 Theile Alkohol absol. (98.5 pCt.).

Ihr Baryumsalz braucht 1200 Theile Wasser zur Lösung. Die Löslichkeit steigt bedeutend mit der Temperatur.

Wie die Cholsäure, dreht auch die Choleïnsäure die Polarisationsebene nach rechts: $\alpha_D = +8^0\ 10'$, bei einer Länge der Flüssigkeitssäule = 300 mm; bei Procentgehalt = 6.06; und 0.811 spec. Gew. Hieraus ergiebt sich: $[\alpha]_D = 56^0\ 40'$. Lösungsmittel — Alkohol (98.5 pCt.); Temperatur = 20°.

St. Petersburg im März 1886. Forstwissenschaftliches Institut.

242. H. Schwarz: Zur Kenntniss der Zinkstaubreaction.

(Eingegangen am 29. April.)

Mit Bezugnahme auf die Untersuchungen von Greville Williams, diese Berichte XIX No. 1, Ref. S. 6—7, erlaube ich mir zwei sehr bequeme Methoden zur Darstellung reinen Wasserstoffs und Kohlenoxyds mitzutheilen. Wird Zinkstaub mit Kalkhydrat, das durch Befeuchten des Kalks mit wenig Wasser, Absieben und Trocknen bei 100° erhalten wird, gemengt und in einem Verbrennungsrohr im Verbrennungsofen von hinten fortschreitend mässig erhitzt, so erhält man nach der Formel $Zn + CaH_2O_2 = ZnO + CaO + H_2$ eine regelmässige Entwickelung sehr reinen Wasserstoffs.

20 g Zinkstaub mit 22.8 g Kalkhydrat ergeben 5200 ccm trocknen Wasserstoff bei 0° C. und 760 mm Barometerstand = 0.466 g Wasserstoff. Der Theorie nach hätte man, falls reines Zink vorlag, 0.615 g

[1]) Diese Berichte XVIII, 3039.

erhalten sollen. Berücksichtigt man, dass dies nicht der Fall, dass auch gegen Ende der Operation ein Aufblasen des Rohres und dadurch Verlust eintrat, so ist nahezu die theoretische Menge Gas entwickelt worden.

Mengt man den Zinkstaub mit einem gleichen Molekül Calciumcarbonat (Kreide), so erhält man unter gleichen Verhältnissen die nahezu theoretische Menge reines Kohlenoxyd.

$$Zn + CaCO_3 = ZnO + CaO + CO.$$

20 g Zinkstaub mit 30 g $CaCO_3$ ergaben so 6820 ccm Kohlenoxyd, die theoretisch entwickelte Menge hätte 6860 ccm betragen müssen. Das Kohlenoxyd wurde im Orsatapparate fast chemisch rein befunden. Ich glaube, dass hier eine der bequemsten Methoden zur Darstellung von Kohlenoxyd vorliegt. Der Glührückstand ist nahezu weiss. Er könnte im Grossbetriebe wieder zu Zink reducirt werden.

Ich beabsichtige diese Reaction des alkalisirten Zinkstaubes auch auf andere organische Hydroxyl- und Carboxylverbindungen auszudehnen und möchte mir durch diese Notiz das Versuchsfeld für einige Zeit reserviren.

243. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gechlorten α-Naphtochinone.

(Eingegangen am 30. April.)

Zur Vervollständigung der früheren Mittheilung von mir und v. d. Lippe über das Tetrachlornaphtochinon (diese Berichte XVI, 1018) seien folgende Derivate desselben hier kurz angeführt:

Trichloroxynaphtochinon wird aus dem Tetrachlornaphtochinon durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Fällen des entstandenen Kalisalzes — nach Verjagen des Alkohols und nach dem Reinigen der wässrigen Salzlösung durch Zusatz von Alaun — mit Salzsäure erhalten. Es bildet gelbe Nadeln, die in Wasser mit röthlicher Farbe etwas, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind und unverändert sublimiren; an der Luft färben sie sich, wohl durch den Einfluss des Staubes, roth; sie schmelzen bei 235° C. (uncorr.). Die durch Sublimation erhaltenen Nadeln ergaben die folgenden analytischen Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_3Cl_3O_3$
C	43.04	43.24 pCt.
H	1.97	1.08 »
Cl	38.25	38.37 »

Die Salze dieser Trichlornaphtalinsäure sind sämmtlich intensiv, z. Th. reinroth, z. Th. braunroth gefärbt; die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und werden in Form undeutlicher, kleiner Krystallnädelchen erhalten; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser so gut wie unlöslich.

Das Trichlornaphtochinonanilid fällt nach dem Kochen des Tetrachlorchinons mit Anilin in alkoholischer oder Eisessiglösung beim Erkalten in kupferrothen, metallisch glänzenden Nadeln aus. Dieselben sind in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol oder Eisessig, sowie in Aether leicht löslich; von Alkalien werden sie beim Kochen mit violettrother Farbe, natürlich unter Zersetzung und Bildung des Salzes des Oxychinons, gelöst. Der Schmelzpunkt des Anilides liegt bei 180° C. (uncorr.).

Die entsprechenden *o*- und *p*-Toluidinderivate zeigen mehr eine violett-braune Farbe und schmelzen das *o*-Toluidid bei 205° C., das *p*-Toluidid bei 203° C. (uncorr.).

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Chlor im status nascendi auf Dichlor-*α*-naphtochinon ein Trichlornaphtochinon zu erhalten, hatte ich schon vor 3 Jahren[1]) Hrn. v. d. Lippe veranlasst, Dichlornaphtochinon mit Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr zu behandeln. Wir hatten damals beim Erhitzen der Röhren auf 200 bis 210° C. auch ein anscheinend neues Chinon, nämlich einen gelb gefärbten Körper mit Chinoneigenschaften erhalten, der den Schmelzpunkt 107—108° (uncorr.) constant zeigte. Als ich aber später in Gemeinschaft mit Hrn. Wenzlik diese Versuche in grösserem Maassstab wieder aufnahm, fanden wir, dass diese scheinbar neue Verbindung ein Gemenge von unverändertem Dichlor-*α*-naphtochinon mit einer neuen, farblosen Verbindung ist. Schon durch Umkrystallisiren aus Aether gelingt es, die beiden Substanzen zu trennen. Es krystallisiren zuerst grosse, farblose, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren constant 117° C. (uncorr.) bleibt, heraus, und aus der gelb gefärbten Mutterlauge scheiden sich dann später die Nadeln von unverändertem Dichlor-*α*-naphtochinon aus. Später ist es uns gelungen, das Chinon auch vollständig in die neue, farblose Verbindung überzuführen, dadurch, dass Gemische von je 10 g Dichlor-*α*-naphtochinon mit 10 g Braunstein (etwa 90 pCt. MnO_2 haltend) und 40 ccm reiner Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) in geschlossenen Röhren 10 Stunden auf eine Temperatur von 230° C. erhitzt wurden.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1883, p. 57.

Die Analysen dieser neuen Verbindung führten zu Zahlen, welche auf die Formel eines Additionsproductes von 2 Atomen Chlor zu einem Molekül Dichlornaphtochinon stimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Cl_4O_2$
C	40.00	40.26 pCt.
H	1.38	1.34 »
Cl	47.35	47.65 »

Die Eigenschaften eines α-Naphtochinons besitzt die Substanz, wie schon ihre Farblosigkeit zeigt, nicht mehr; ebenso wird sie erst nach längerem Kochen mit concentrirter Kalilauge, offenbar unter tiefergehender Zersetzung, mit dunkelbrauner Farbe gelöst. Andererseits zeigt sie auch nicht die Eigenschaften der Halogenadditionsproducte des Naphtalins, denn sie ist unverändert sublimirbar und lässt sich aus Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether unverändert mit dem Schmelzpunkt 117° C. umkrystallisiren — durch Wasserstoff im status nascendi, überhaupt durch reducirende Mittel lässt sich das Chlor sehr leicht wieder entziehen, und wenn man einen Ueberschuss des Reductionsmittels vermeidet, so wird quantitativ die entsprechende Menge Dichlor-α-naphtochinon regenerirt. Am einfachsten gelingt das durch Zinnchlorür; wenn man eine Auflösung des farblosen gechlorten Productes in Aether mit einigen Tropfen einer verdünnten Zinnchlorürlösung schüttelt, so nimmt die ätherische Lösung sofort die intensiv gelbe Farbe des Dichlorchinons an, und wenn man vorsichtig immer von Neuem geringe Mengen von Zinnchlorür zusetzt, so lange die gelbe Färbung der ätherischen Lösung zunimmt, so erhält man schliesslich nach dem Eindampfen dieser Lösung reines Dichlor-α-naphtochinon. Setzt man freilich über diesen Punkt hinaus einen Ueberschuss von Zinnchlorür hinzu, so nimmt die gelbe Farbe der ätherischen Lösung wieder ab, bei fortgesetztem Zusatz der Reductionsmittel wird die ätherische Lösung endlich wieder farblos, und man erhält nun aus ihr das weiter unten zu beschreibende Dichlor-α-naphtohydrochinon.

Nach allen diesen Eigenschaften dürfte es mehr als wahrscheinlich sein, dass unsere Verbindung eine neue Art von Chinonderivaten repräsentirt, in welchen an die Chinonsauerstoffatome ebenso Chloratome angelagert sind, wie in den sogenannten Hydrochinonen Wasserstoffatome an dieselben angelagert sind. Ich habe daher für die neue Verbindung die Bezeichnung Dichlor-α-naphtochlorochinon gewählt.

Vom Tetrachlornaphtochinon und dem Pentachlornaphtochinon haben wir — wenn vor der Hand auch nur bei im Kleinen ausgeführten Versuchen — unzweifelhaft die analogen Chlor-

verbindungen darstellen können, und es sind in meinem Institut soeben in allgemeiner Richtung Untersuchungen in Angriff genommen, welche darüber entscheiden sollen, ob alle sogenannten Chinone derartige Chlorochinone zu bilden im Stande sind, oder ob das nur für die eine oder die andere Art der verschiedenen, mit demselben Namen bezeichneten Körpergruppen gültig ist.

Die oben erwähnten Reductionsversuche mit dem Dichlornaphtochlorochinon haben mich veranlasst, die Einwirkung von Zinnchlorür auf die gechlorten Naphtochinone etwas näher zu studiren; dabei hat sich denn gezeigt, dass man auf diese Weise die entsprechenden Naphtohydrochinone äusserst bequem erhält. Fügt man zu einer ätherischen Lösung von Dichlor-α-naphtochinon unter lebhaftem Umschütteln so lange eine verdünnte, wässrige Zinnchlorürlösung, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, so hinterbleiben beim Eindunsten der abgehobenen ätherischen Lösung farblose, lange Krystallnadeln, die ein Gemenge von Dichlornaphtohydrochinon und Zinnchlorür sind; durch Ausspülen mit Wasser lässt sich das letztere entfernen, und durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Hydrochinon in grossen, farblosen Krystallnadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 135° C. (uncorr.) zeigen. — Die Analyse führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Cl_2O_2$
C	52.48	52.40 pCt.
H	3.06	2.63 »
Cl	30.64	31.00 »

Das Hydrochinon ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. leicht löslich und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln in farblosen, glänzenden Nadeln; in Wasser ist es unlöslich. An der Luft, namentlich schnell beim Erwärmen, färbt es sich röthlich, nach und nach violettbraun, und man erhält dann, wenn man das so veränderte Präparat aus Aether umkrystallisirt, lange, violettbraune Nadeln, welche bei 250° C. (uncorr.) schmelzen und wohl ein Chinhydron repräsentiren dürften. — Die Analyse dieser Verbindung liess finden:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}Cl_4O_4$
C	52.67	52.72 pCt.
H	2.10	2.19 »
Cl	31.07	31.05 »

Durch Oxydationsmittel: Salpetersäure, Chromsäure, auch Eisenchlorid werden beide Verbindungen wieder in das Dichlor-α-naphtochinon übergeführt.

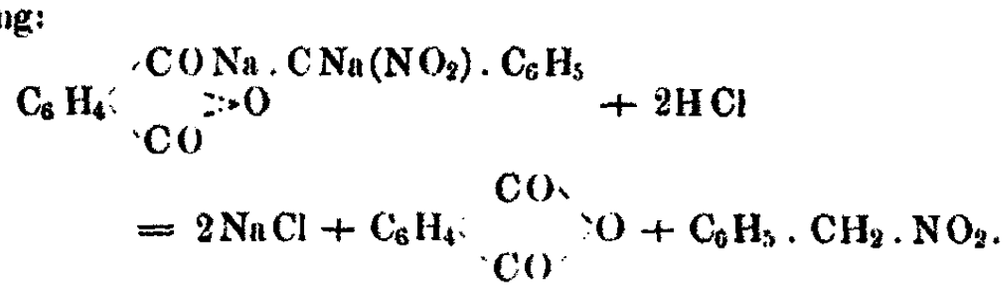
Freiburg i. Br., April 1886.

244. S. Gabriel und Max Koppe: Zur Kenntniss des Phenylnitromethans.

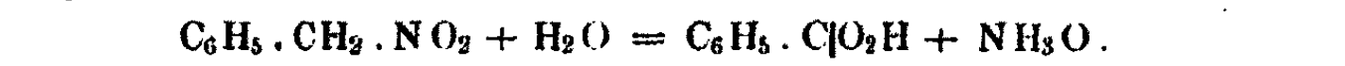
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXVI.]

(Eingegangen am 25. April.)

Wenn man die Natriumverbindung des Nitrobenzalphtalids (Phtalimidylnitrobenzyls) mit Säuren zersetzt, so entstehen, wie früher[1]) gezeigt wurde, Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan gemäss der Gleichung:



Wir haben bei der Untersuchung des Phenylnitromethans gefunden, dass es analog den Nitroalkylen zerfällt, wenn man es mit rauchender Salzsäure 2 Stunden auf ca. 150° erhitzt; es resultirt Benzoësäure und Hydroxylamin, die Reaction ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Uebergiesst man Phenylnitromethan mit alkoholischer Natronlösung, so entsteht ein weisser, krystallinischer Brei, welcher offenbar die Natriumverbindung des Nitrokörpers darstellt, die aber bis jetzt weder rein gewonnen, noch in fassbare Derivate übergeführt werden konnte. Dagegen gelangt man zu einem Abkömmling des Phenylnitromethans durch

Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindung des Nitrobenzalphtalids. Zur Darstellung dieser Natriumverbindung empfiehlt es sich übrigens, Nitrobenzalphtalid mit einem kleinen Ueberschuss Natronlauge zu übergiessen und nun unter Zusatz von etwas Alkohol gelinde zu erwärmen, bis Lösung eingetreten ist; darnach fügt man zur Ausfällung des Natriumsalzes 2—3 Volumina Alkohol hinzu. In eine wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde Bromwasser getröpfelt, bis sich überschüssiges Brom durch seine Färbung kundgab; es war eine milchige Flüssigkeit entstanden, aus welcher sich mit Wasserdampf ein in den ersten Antheilen durch Brom gefärbtes Oel abtreiben liess; das Oel ward mit Aether extrahirt, durch Schütteln mit Sodalösung von anhaftendem Brom befreit und blieb

[1]) Diese Berichte XVIII, 1255.

nach Verdunsten des Aethers als nahezu farblose, stechend riechende Flüssigkeit zurück, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_7H_5Br_2NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	28.47	30.21	—	—	pCt.
H	1.69	2.09	—	—	»
Br	54.24	—	51.16	—	»
N	4.75	—	—	5.10	»

Die Verbindung ist mithin dibromirtes Phenylnitromethan in nicht ganz reinem Zustande, sondern anscheinend mit etwas Phenylnitromethan verunreinigt, welch' letzteres, wie früher erwähnt, aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Nitrobenzalphtalids sich schon beim Erwärmen resp. durch Einwirkung von Kohlensäure (also bereits in Berührung mit der Luft) abscheidet.

Die Entstehungsweise des Bromkörpers, sowie die Beobachtung, dass er mit Zinn und Salzsäure behandelt Benzoësäure liefert, machen es wahrscheinlich, dass beide Bromatome in der Seitenkette stehen, dass also

Phenyldibromnitromethan, $C_6H_5CBr_2NO_2$

vorliegt. Die Bildungsgleichung wäre alsdann folgende:

$$C_6H_4\begin{matrix}C(ONa)CNa(NO_2)C_6H_5\\ \\ CO\end{matrix}>O + Br_4 = 2NaBr + C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}>O + C_6H_5.CBr_2NO_2.$$

In der Erwartung, den der vorangehend beschriebenen Bromverbindung analogen Jodkörper zu erhalten, wurde das Verhalten vom

Natriumsalz des Nitrobenzalphtalids gegen Jod

geprüft.

Fügt man eine Lösung von Jod in Jodkalium zur wässrigen Auflösung des obigen Natriumsalzes, so trübt sie sich und scheidet ein braunes, stechend riechendes Oel ab; letzteres wurde mit Aether aufgenommen, die dunkelgefärbte Lösung mit Natriumbisulfitlösung entfärbt, darnach mit etwas Natronlauge zur Entfernung der schwefligen Säure geschüttelt und in's Vacuum zum Verdunsten und Trocknen gestellt; es resultirten gelbliche Krystalle, welche durch wiederholtes Lösen in wenig heissem Alkohol schliesslich in nahezu farblosen, flachen Nadeln erhalten wurden. Selbige schmolzen bei 114°, erwiesen sich als halogenfrei und besitzen den Analysen zufolge die Formel

C_7H_5NO.

	Ber. für C_7H_5NO	Gefunden I.	II.
C	70.58	70.69	— pCt.
H	4.20	4.48	— »
N	11.70	—	11.53 »

Die Substanz ist also isomer mit Phenylcyanat. Da nun das Natriumsalz des Nitrobenzalphtalids sowohl durch Säuren wie durch Brom in Phtalsäure und Verbindungen mit 7 Kohlenstoffatomen (Phenylnitromethan resp. dessen Dibromsubstitut) gespalten wird, so liegt die Annahme nahe, dass auch die neue Verbindung nur 7 Kohlenstoffatome enthält und nicht etwa durch ein Multiplum obiger Formel ausgedrückt werden muss. Ist diese Annahme richtig, so wird die Verbindung, da ihr im Hinblick auf die Constitution des Ausgangsmaterials die Gruppirung $C_6H_5.C.N.$ zukommt, entweder

$$C_6H_5.C:N:O \text{ oder } C_6H_5.C(:N)O$$

zu formuliren sein. Normales resp. Iso-Phenylcyanat haben bekanntlich die Formeln:

$$C_6H_5.O.C:N \text{ resp. } C_6H_5.N:C:O$$

Von einer Verbindung, welcher eine der beiden vorgeschlagenen Formeln zukommt, hätte man erwarten sollen, dass sie mit Salzsäure unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Hydroxylamin zerfallen würde; allein es fand weder bei 150 noch bei 200° Einwirkung statt.

Um die Molekulargrösse der Verbindung festzustellen, wurde im V. Meyer'schen Apparate die Dampfdichte bestimmt:

	Ber. für C_7H_5NO	Gefunden	
D	4.12	4.42	4.21

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit hinlänglicher Genauigkeit mit den für obige Formel berechneten überein, und letztere schien hiernach erwiesen.

Unsere Arbeit war bis zu diesem Punkte gediehen, da beschrieb im 2. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte (S. 183) Richard Koreff eine Verbindung, welche nach den Angaben vollständig mit der unsrigen übereinstimmt und auch bei einer Darstellung unsererseits völlig identisch befunden wurde; ihre Dampfdichte führte ebenfalls zur Formel C_7H_5NO.

	Berechnet	Gefunden	
D	4.12	4.25	4.42

Nun nimmt Koreff, da er die Verbindung aus Diphenylglyoxim durch Oxydation mit Kaliumferricyanid bereitet, die Constitutionsformel

$$\begin{matrix} C_6H_5.C=NO \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_5.C=NO \end{matrix} = 2C_7H_5NO$$

an, indem er sich auf die Formel des β-Diphenylglyoxims, $C_6H_5C(:NOH).C(:NOH)C_6H_5$, stützt; letztere ist aber nicht sicher erwiesen, da aus Hydroxylamin und Benzil 2 verschiedene Diphenylglyoxime[1]) entstehen, so dass es ungewiss bleibt, welchem von beiden obige Constitution zukommt. Allein selbst vorausgesetzt, dass die angenommene Constitutionsformel des Diphenylglyoxims die richtige ist, so wäre es nicht ausgeschlossen, dass der bei der Oxydation entstehende Körper die Molekularformel $C_6H_5.C\vdots N:O$ resp. $C_6H_5C<\begin{matrix}N\\O\end{matrix}$ besitzt.

Für eine endgültige Entscheidung der Frage, ob durch die einfache Formel C_7H_5NO oder ein Multiplum derselben als Molecularformel vorliegende Verbindung ausgedrückt ist, reicht das vorhandene Material jedoch nicht aus: die oben angeführten Dampfdichten sind nämlich nicht beweisend, denn es hat sich ergeben, dass der fragliche Körper bei der Vergasung vollständig in Phenylcyanat übergeht.

[1]) H. Goldschmidt und V. Meyer, diese Berichte XVI, 1616; H. Goldschmidt, ebend. 2176.

Berichtigungen:

Jahrg. XVII, No. 12, S. 1638, Z. 20 v. u. lies: »mit 200 g Wasser verdünnter« statt »mit 200 g verdünnter«.

Jahrg. XIX, No. 5, S. 496, Z. 15 v. u. lies: »homologen« statt »isomeren«.

» » » 6, » 765, » 5 v. u. lies: »Ketoncarbonsäuren« statt »Ketoncarbonsäure«.

» » » 6, » 766, » 9 v. u. lies: »Chinoxaline und Cinnoline« statt »Chinopaline und Cämoline«.

» » » 6, » 766, » 7 v. u. lies: »Opiansäure« statt »Opionsäure«.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Mai 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.